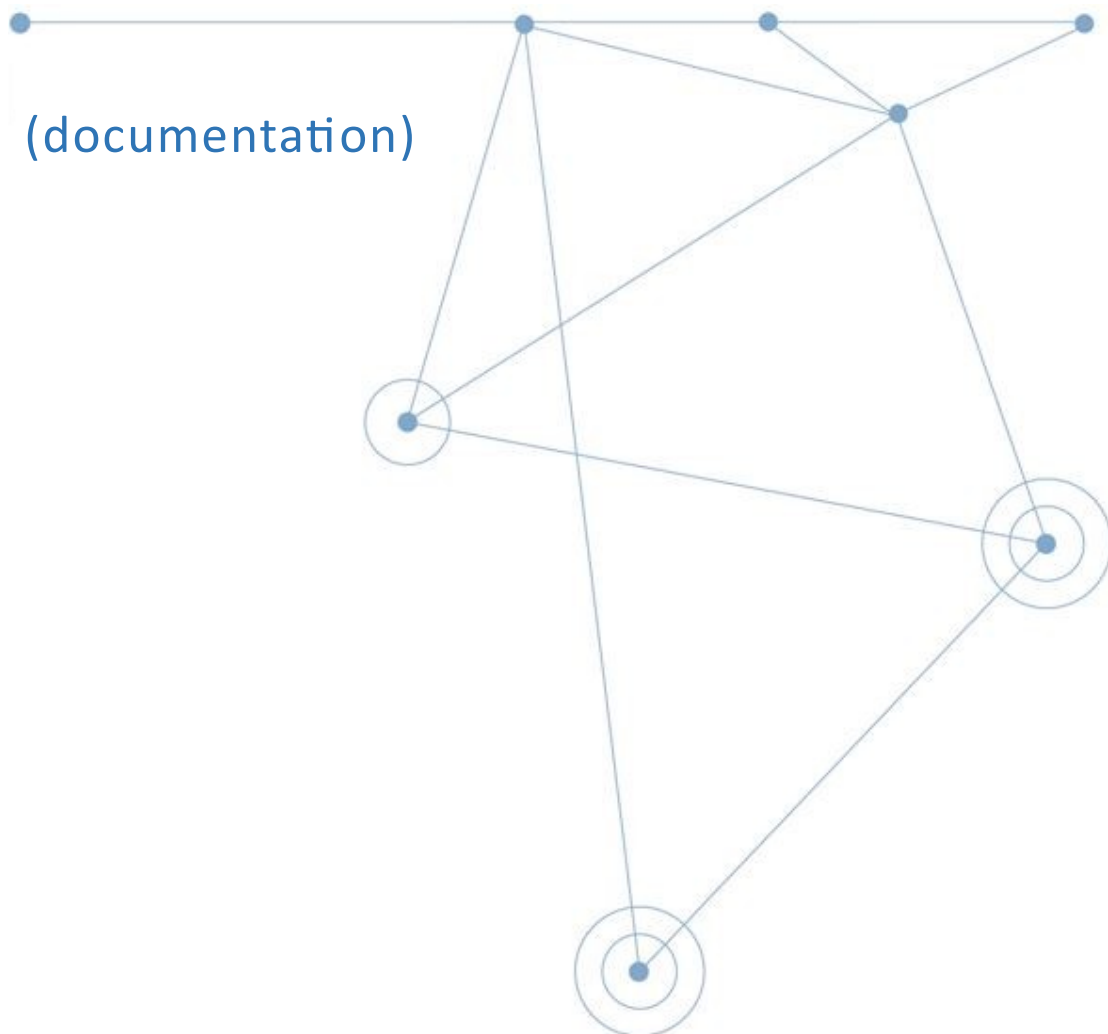


Modélisation des contaminants en milieu aquatique: Module MET&OR



Fiche documentaire

Titre du rapport : Modélisation des contaminants en milieu aquatique : Module MET&OR	
Référence interne : R.ODE/DYNECO/DHYSED 2021-	Date de publication : AAA/MM/JJ Version : 1.0.0
Diffusion : <input checked="" type="checkbox"/> libre (internet) <input type="checkbox"/> restreinte (intranet) – date de levée d’embargo : AAA/MM/JJ <input type="checkbox"/> interdite (confidentielle) – date de levée de confidentialité : AAA/MM/JJ	Référence de l’illustration de couverture Crédit photo/titre/date Langue(s) :
Résumé/ Abstract : Le module MET&OR est un modèle, écrit en fortran 90, qui calcule les réactions biogéochimiques entre des variables de type contaminants métalliques, organiques, radioactifs ou bactériens (biodégradation, décroissance, adsorption/désorption, photolyse, hydrolyse, volatilisation, partage à l'équilibre..). Il regroupe des réactions classiques, décrites dans la littérature, pour évaluer les termes sources et puits qui sont intégrés dans les équations de transport résolues par un modèle hydrodynamique. Il est destiné plus particulièrement aux eaux marines et côtières. Cette documentation technique vise à présenter le module MET&OR et la façon dont il a été couplé au modèle hydrodynamique, notamment à MARS-3D.	
Mots-clés/ Key words : Modélisation /Modeling Biogéochimie /biogeochemical Contaminants métalliques / trace metals Contaminants organiques /organic contaminants Contaminants bactériens /bacterial contaminant	
Comment citer ce document :	
Disponibilité des données de la recherche :	
DOI :	

Commanditaire du rapport :	
Nom / référence du contrat :	
<input type="checkbox"/> Rapport intermédiaire (réf. bibliographique : XXX) <input checked="" type="checkbox"/> Rapport définitif (réf. interne du rapport intermédiaire : R.DEP/UNIT/LABO AN- NUM/ID ARCHIMER)	
Projets dans lesquels ce rapport s'inscrit (programme européen, campagne, etc.) :	
Projets MARS (projet récurrent DYNECO) et CROCO (projet DS)	
Auteur(s) / adresse mail	Affiliation / Direction / Service, laboratoire
Benedicte.Thouvenin@ifremer.fr	DYNECO/DHYSED
auteur 2	
auteur 3	
auteur 4	
Encadrement(s) :	
Destinataire :	
Validé par :	

Sommaire

Table des matières

Introduction.....	6
1 Schéma général des concepts utilisés et définitions des termes.....	7
2 Processus modélisés.....	11
3 Utilisation du module MET&OR.....	14
3.1 Clé CPP de MET&OR.....	14
3.2 Liste des fichiers fortran du module MET&OR.....	14
3.3 Fichier de namelist du module MET&OR.....	14
3.4 Prise en compte des termes sources et puits dus aux réactions biogéochimiques.....	15
3.5 Fichier de données des réactions.....	17
Annexe 1 : Formulation des processus modélisés dans MET&OR.....	21
3.6 Réaction de type 1 : « REAC_1 ».....	21
3.7 Réaction de type 2 : « GENERIC ».....	22
3.8 Réaction de type 3 : « REVERSIBLE ».....	24
3.9 Réaction du type 4 : « PARTAG_EQ ».....	25
3.10 Réaction de type 5 : « VOLATIL ».....	26
3.10.1 Théorie.....	27
3.10.2 Détermination des vitesses de transferts k_l et k_g	29
3.10.3 Détermination de la constante de Henry H (ou H') :.....	30
3.10.4 Expression du processus de volatilisation introduit dans MORGAN et MET&OR.....	31
Annexe 2 : Application à la mortalité bactérienne.....	35
Annexe 3 : Intégration de MET&OR dans MARS.....	38
Annexe 4 : Option dans MARS : bibliothèque de contaminant.....	40
Références.....	42

Introduction

Le module **MET&OR** est un modèle, écrit en fortran 90, qui calcule les réactions biogéochimiques entre des variables de type contaminants métalliques, organiques ou bactériens. Il regroupe des réactions classiques, décrites dans la littérature, pour évaluer les termes sources et puits qui sont intégrés dans les équations de transport résolues par un modèle hydrodynamique.

MET&OR est basé sur la démarche développée dans **SIAM-3D** pour le transport multivariables et multi-réactions qui a été appliqué en estuaires : Seine (Thouvenin et al, 2007, Garcia-Armisen et al, 2006, Even et al, 2007), Loire (Thouvenin et al, 1997), Gironde (Lajaunie et al, 2017). Il a été couplé ensuite aux modèles hydrodynamiques **MARS-3D** (Alekseenko et al, 2018) puis **CROCO** (Thouvenin 2021b).

Il est issu du modèle à "zéro dimension" **MOMO** (Thouvenin & Gonzalez, 2021)

Cette documentation technique vise à présenter le module MET&OR et la façon dont il a été couplé au modèle hydrodynamique, notamment à MARS-3D (en annexe) et à CROCO. La démarche pour l'utiliser avec le modèle CROCO, via l'interface BIOLink, est présentée dans le document Thouvenin (2021b).

MET&OR repose sur de nombreux choix et hypothèses, avec des paramètres à choisir de façon adéquate selon les processus mis en jeu. Il nécessite donc une certaine expertise dans le domaine même si des processus très simples peuvent être simulés en première approximation pour tester des ordres de grandeur dans des configurations connues ou idéalisées.

La multiplicité des processus qui affectent la spéciation des contaminants, alliée à une connaissance souvent imprécise des apports dans l'environnement (atmosphériques et côtiers) et des mesures trop rares dans le milieu, peut conduire à une validation difficile du modèle.

1 Schéma général des concepts utilisés et définitions des termes

Le modèle MET&OR est un cadre général de modélisation de variables biogéochimiques, dissoutes et particulaires, qui subissent des transformations (des réactions) biogéochimiques ; celles-ci sont programmées de façon « générique » et commandées via les fichiers de données. Parmi ces variables, il peut y avoir des contaminants chimiques, caractérisés par différentes espèces chimiques. Toutes les réactions chimiques et biochimiques ne sont pas incluses dans MET&OR, seules les plus « classiques » et les plus importantes pour l'environnement marin sont intégrées.

Etant donné que dans beaucoup de cas, les contaminants se présentent dans l'environnement sous la forme de plusieurs espèces, qui peuvent être dissoutes ou particulaires, MET&OR est le plus souvent couplé à un modèle de transport sédimentaire. Il a été développé en parallèle au modèle MUSTANG qui est installé dans MARS et dans CROCO (Thouvenin, 2021a). Comme MUSTANG, MET&OR distingue donc plusieurs types de substances ou variables : gravier, sable, vase (particulaires constitutives), particulaire non constitutive, dissoute, fixée. Dans MARS, il existe aussi les variables forçantes et intermédiaires. Pour rappel :

- Les types **graviers**, **sable** et **vase** se réfèrent à la sédimentologie et se distinguent par leur comportement vis à vis du transport dans l'eau, sur le fond et dans les sédiments (processus de tassement ou de consolidation, processus d'érosion, processus de floculation dans l'eau..)
- La notion de **particulaire constitutive** et **non constitutive** permet de distinguer les variables particulaires qui constituent la masse (en kg) de matière particulaire (en suspension ou dans les sédiments, de type graviers, sable ou vase) et les variables particulaires « non constitutives » qui sont attachées (liées / complexées / adsorbées / absorbées...) aux particules ; elles peuvent subir des processus de détachement ou de dégradation. Cette distinction permet de simuler des variables (non constitutives du sédiment) qui ont des concentrations très faibles en utilisant des unités différentes du kg.
- Les variables **fixées** sont des variables d'état qui ne sont pas transportées ; elles sont fixées dans la colonne d'eau ou sur le fond et subissent uniquement des processus de transformation en fonction du temps (exemples : coquillage, algue, capteur actif ou passif..)
- Dans le modèle MARS, il existe aussi les variables **forçantes**. Ces variables ne sont pas des variables d'état simulées par le modèle mais elles peuvent agir sur la vitesse de certaines réactions (par exemple pH, O₂). Ce sont des composantes de l'écosystème qui ne sont pas explicitement prises en compte par simplification ou par faute de données et de connaissances sur leurs variabilité. Il est possible dans MARS de les caractériser et de leur donner une valeur (variable dans le temps et dans l'espace) pour « forcer » l'évolution des réactions si besoin.
- Dans le modèle MARS, il existe aussi les variables **intermédiaires** qui sont des variables qui combinent plusieurs autres variables et qui peuvent être utiles dans certains cas pour la programmation (par exemple : rapport C/N, O₂saturation,..)

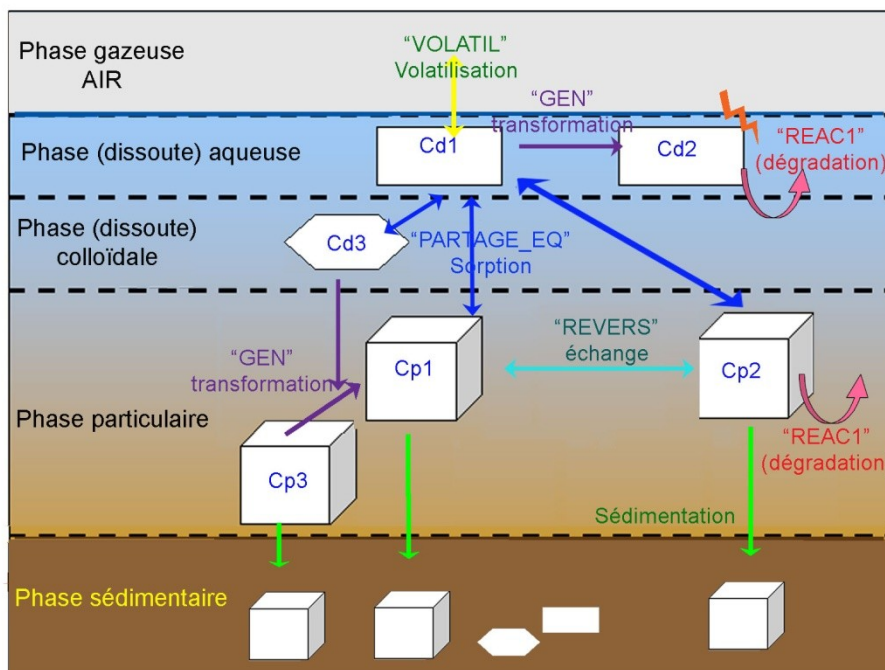
Dans MARS, un seul tableau de concentration regroupe toutes les variables. Dans CROCO, le tableau des concentrations ne contient que les variables d'état transportées (pas les variables fixées).

Certaines de ces variables d'état (les variables advectées et fixées) subissent des transformations. MET&OR permet de définir ces réactions une à une, via des fichiers de données, en limitant au maximum l'intervention dans le programme fortran. Ces réactions sont de plusieurs types (**figure 1**) :

- "REAC_1" : processus du premier ordre affectant une seule variable (typiquement : processus de biodégradation)
- "GEN" : processus « générique » de transformation entre plusieurs variables
- "VOLATIL" : processus de volatilisation entre la phase aqueuse eau et la phase gazeuse à l'interface eau/air
- "PARTAG_EQ" : processus de partage à l'équilibre
- "REVERS" : Echange réversible entre deux variables, tendant vers un état d'équilibre

Figure 1 ; Schéma conceptuel général des variables et processus simulés dans MET&OR

Cd : variables dissoutes - Cp : variables particulaires



MET&OR peut s'utiliser de deux manières :

- la première en spécifiant chaque variable et chaque réaction dans les fichiers correspondants ; ces variables peuvent être des contaminants chimiques ou non.
- la seconde en utilisant un fichier « bibliothèque » caractérisant un contaminant chimique, avec ses différentes espèces, et les réactions qui l'affectent. Chaque espèce

sera ensuite définie par MET&OR comme une variables advectée. **Cette option n'existe pas dans CROCO.**

Vis à vis des contaminants chimiques en particulier, le modèle utilise quelques termes qui sont définis ci dessous (**figure 2**) et qui dérivent des modèles MOCO ou MORGAN (Thouvenin & Gonzalez, 2021):

- **« Espèce »** : Le contaminant se présente dans le milieu sous différentes espèces (physico-chimiques) ; il peut s'agir d'espèces dissoutes (libre et liées à des ligands minéraux ou organiques ou d'espèces particulières (liées à un certain type de particules)
- **« Ligands »** : les ligands sont les molécules avec lesquels un contaminant (en général métallique) se lie. Les ligands sont dissous, minéraux (Chlorures, SO₄, PO₄ etc..) ou organiques (phénols, thiols ..)
- **« Phases »** : on parlera de différentes phases particulières et dissoutes, et notamment pour différencier plusieurs types de particules (organiques, colloïdales, minérales,..)
- **« Sites de surface » et « substrats »** : les sites de surface sont des sites de sorption sur les particules qui peuvent être neutres, positifs, négatifs, ou complexés avec un cation métallique. D'autre part les « substrats » représentent la fraction (minérale ou organique) qui caractérise la phase particulière ou colloïdale à laquelle un contaminant est lié. Dans la phase dissoute (comprenant les colloïdes), ces « substrats » peuvent être des « ligands » ou toute variable ayant un comportement de type « dissous » et avec laquelle le contaminant se lie. Sur les particules, les « substrats » peuvent être des phases (minérales, organiques – vivant ou inerte) ou des « sites de surface » plus ou moins accessibles au contaminant qui s'adsorbe.
- **« Domaine ou isotherme »** : l'isotherme de sorption caractérisant le processus de partage à l'équilibre entre l'espèce dissoute « libre » et une espèce liée à un substrat particulière peut être traitée de façon linéaire ou partiellement non linéaire. On parlera alors de domaines de sorption ou d'isothermes linéaires et non linéaires. Dans le module MET&OR, contrairement au modèle MOMO (Thouvenin et Gonzalez, 2021) seules les isothermes linéaires sont prises en compte.
- Les espèces peuvent être **« échangeables »** ou **« non échangeables »**. Ces dernières ne subissent pas de processus de sorption (qu'il soit linéaire, non linéaire, à l'équilibre ou pas), mais elles peuvent se transformer ou migrer lentement vers une autre espèce plus accessible au processus de sorption.

**Représentation schématique des “espèces”
du contaminant, liées ou non aux “substrats”**

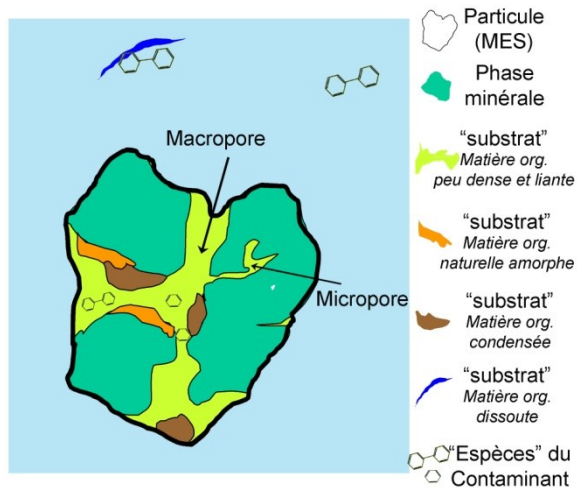


Figure 2 : Différentes « espèces » de contaminant : libre et liées à des substrats dissous (« ligands ») ou particulaires (« sites » ou « phases »)

[figure librement inspirée de Tronczynski et al, 1999]

Par exemple, les contaminants hydrophobes peuvent être liés à la fraction de matière organique ou bien à la fraction des suies sur les particules : dans le premier cas, on aura un substrat de COP, caractérisé par une fraction (foc : fraction que représente le carbone organique par rapport à la masse totale des particules) ; dans le second cas, ce sera un substrat Sc. On peut définir plusieurs types de substrats (par exemple plusieurs MOP avec des affinités différentes caractérisées par des Koc différents). Le substrat peut également intégrer la notion de sites sur les particules ; le contaminant aura des affinités différentes selon le type de site, par exemple parce qu'il est plus ou moins accessible. Certaines espèces de contaminant, selon le type de substrat, pourront subir une sorption très rapide, quasi à l'équilibre, d'autres pourront tendre vers un équilibre mais de façon plus lente. Dans le dissous, les espèces « non libres » peuvent être liées à différents substrats (par exemple le COD).

2 Processus modélisés

Les processus modélisés par MET&OR recouvrent un certain nombre de réactions rencontrées dans l'écosystème et notamment ceux affectant les contaminants chimiques. On distingue actuellement 5 types de réactions, chaque type étant défini par des équations préprogrammées et par un certain nombre de paramètres lus dans un fichier de données.

Chaque réaction fait intervenir un certain nombre de variables "**réactives**", qui vont jouer un rôle dans la réaction, soit parce que l'échange entre les variables dépend de leur concentration (variable réactive dite "**active**"), soit parce que l'échange les affectent "**passivement**" (**figure 3**).

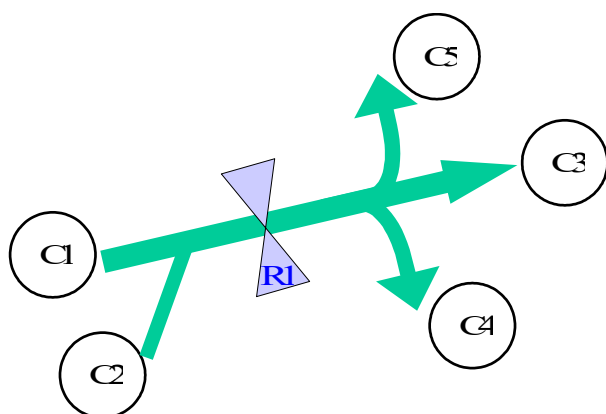


Figure 3 : Exemple d'une réaction qui fait réagir les deux variables C1 et C2 se transformant en C3, C4 et C5. Le **terme d'échange réactif R1** mesure le flux d'échange entre les variables. Il est corrigé du coefficient stochiométrique pour obtenir la variation de la concentration de la variable en fonction du temps due à cette réaction :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\alpha_1 R 1 \text{ (masse/volume/temps)}$$
$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -\alpha_2 R 1$$
$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = +\alpha_3 R 1 \text{ etc...}$$

C'est la manière d'écrire le terme réactif R qui détermine le type de la réaction.

- **Type 1** : La réaction « **REAC_1** » correspond à une réaction simple du type dégradation du premier ordre, affectant une seule variable avec une cinétique et un coefficient stochiométrique constant
- **Type 2** : La réaction dite « **générique** » regroupe un certain nombre de réactions décrivant les échanges entre plusieurs variables, avec une cinétique maximum qui peut être limitée par différents paramètres (température : loi d'Arrhénius ou fonctions limitantes de différents types). Le terme d'échange R peut dépendre de la concentration d'une ou plusieurs variables élevées à des puissances différentes de 1.
- **Type 3** : La réaction « **réversible** » traite un échange réversible entre deux variables, géré par une constante de vitesse et une concentration à l'équilibre.
- **Type 4** : La réaction de « **partage à l'équilibre** » calcule la distribution à l'équilibre entre plusieurs variables. Ces réactions sont le plus souvent des réactions d'adsorption / désorption ; elles peuvent suivre des isothermes linéaires et parfois non linéaires, mais les domaines non linéaires ne sont pas pris en compte dans MET&OR.

- Type 5 : La réaction de « **volatilisation** » permet de prendre en compte l'échange à l'interface air/eau de certaines espèces de contaminant dites « volatiles ».

Les équations qui décrivent le terme réactif R1 sont présentées dans le **tableau 1** et décrites plus en détail dans l'**annexe 1**.

MET&OR est consacré plus spécifiquement aux contaminants chimiques, mais il peut également être utilisé pour les contaminants bactériens, si tant est que les réactions à prendre en compte puissent être incluses dans le cadre de MET&OR, c'est à dire si elles sont de type REAC1 ou GÉNÉRIQUE. La notion de T90 qui est souvent utilisée est une variante de la réaction de dégradation du premier ordre, du type REAC1 avec $T90 (h^{-1}) = 2.3/cinétique(h)$. Dans certaines applications, il est intéressant de prendre en compte la variation du T90 (ou de la cinétique de mortalité) en fonction de la lumière ; des relations ont été mises en évidence à partir de mesures. Un exemple pour appliquer MET&OR dans ce cas est présenté en **annexe 2**.

Toutes les réactions présentées sont programmées dans MET&OR avec différentes options; elles ne nécessitent pas de programmation sauf dans le cas de la réaction de type "GENERIC" où il est possible de programmer une fonction pour prendre en compte une variation ou une dépendance spécifique pour la cinétique de réaction μ et/ou pour le coefficient multiplicateur α . C'est le cas par exemple pour la décroissance bactérienne en fonction de la luminosité proposée en **annexe 2**. Ceci se fait en mettant à *.false*. dans le fichier de données de réactions les booléens appropriés (voir &3.5) pour indiquer que la cinétique et/ou le coefficient varient et en intervenant dans les routines suivantes :

- dans **MARS** : dans le module **userconta.F90** qui regroupe les sous-routines à programmer par l'utilisateur et spécifiques à la clé **key_contaminant**. (calcul de cinétiques **user_conta_cin_re2** ou de coefficient **user_conta_coef_re2**)
- dans **CROCO** : dans le module **meteor.F90**, dans les routines **meteor_cin_re2** et **meteor_coef_re2**.

Tableau 1 : Processus modélisés

	Formulation mathématique	Paramètres	Exemple - Commentaires
Type « REAC_1 »	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha_i R_1 \quad R_1 = \mu_1 F_{\text{arrh}}(T) C_i$	Agit sur une seule variable active α : signe (-1 si c'est une dégradation) μ : cinétique de la réaction à la température de référence F_{arrh} : loi d'arrhénius si il y en a une	Biodégradation du premier ordre Mortalité microbienne (T90) ou désintégration radioactive (constante) Vois annexe 1 pour fonction d'arrhénius
Type « GENERIC »	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha_i R_2 \quad \frac{\partial C_j}{\partial t} = \alpha_j R_2$ $R_2 = \mu_2 \prod [F_L] F_{\text{arrh}} C_i^n C_j^m$	Agit sur plusieurs variables «réactives». Le sens de la réaction est donnée grâce aux signes des coefficients α ; la vitesse des réactions dépend seulement des variables « actives », dont les exposants n ou m sont différents de 0. α : coefficients stœchiométriques et signe (-1 si c'est une perte) μ : cinétique de la réaction à la température de référence F_{arrh} : loi d'arrhénius si il y en a une (Température de référence, σ , ζ , θ ...) F_L : fonctions limitantes si il y en a (Constante de Michaëlis K, coef de variation/lumière a)	Dégradation ou transfert d'une variable dans une autre, limitée par des fonctions de Michaëlis Menton ou par la lumière (mortalité bactérienne). Transformation biologique ou biogéochimique (nitrification par exemple) –diagénèse précoce Le plus souvent un seul indice n est égal à 1 (variable active), les autres exposants sont nuls. Voir annexe 1 pour fonctions limitantes et loi d'arrhénius
Type « REVERSIBLE »	$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -R_3 \quad \frac{\partial c_j}{\partial t} = R_3$ $R_3 = \mu_3 F_{\text{arrh}}(T) (C_i - C_i^{\text{equ}} C_{\text{substrat}})$	Agit le plus souvent sur 2 variables seulement. La première variable C_i est celle dont on connaît la concentration à l'équilibre μ_3 : constante de vitesse (rapport des cinétiques dans l'un et l'autre sens) à la température de référence F_{arrh} : loi d'arrhénius si il y en a une (Température de référence, σ , ζ , θ ...) C_{equ} : concentration C_i à l'équilibre (en masse de C_i par masse de substrat)	Adsorption-désorption en cinétique
Type « PARTAG_EQ »	$K_p = \frac{\mu_1}{\mu_2 M} = \frac{B_{\text{eq}}}{A_{\text{eq}} M} = \frac{B_{\text{m}_{\text{eq}}}}{A_{\text{eq}}}$	Coefficients de partage pour chaque variable B en équilibre avec la variable dissoute « libre » A Substrats M avec lequel est lié chaque variable particulière en équilibre	Adsorption-désorption à l'équilibre d'un métal ou d'un contaminant organique Ou du phosphore
Type « VOLATIL »	$\frac{\partial C_w(c)}{\partial t} = \frac{F}{z} = \frac{-K_{\text{ol}}(c)}{z} \left[C_w(c) - \frac{C}{H} \right]$ $K_{\text{ol}}(c) = \frac{k_l(c) k_g(c) H'_T(c)}{H'_T(c) k_g(c) + k_l(c)}$	Caractéristiques de la variable (Cte de Henry, masse molaire ...) Choix des formules à utiliser pour calculer les coefficients de transfert	Utilisé pour certains contaminants ou substances

3 Utilisation du module MET&OR

MET&OR est couplé à un modèle hydrodynamique, MARS ou CROCO. Pour l'utiliser, un certain nombre d'opérations sont nécessaires : utilisation de clés spécifiques, informations à donner dans le fichier de namelists du module et dans le fichier de données pour les réactions, programmation si besoin des spécificités ou de nouvelles réactions.

La description de la démarche de couplage avec le modèle MARS est décrite en **annexe 3**. Le couplage via l'interface BIOLink pour CROCO est décrit dans le rapport Thouvenin (2021b).

Les principes généraux sont exposés dans ce chapitre.

3.1 Clé CPP de MET&OR

Dans **MARS**, la clé CPP pour utiliser MET&OR est la clé « **key_contaminant** ». Le module "substance" via la clé **key_substance** doit être également couplé, et si certains contaminants se trouvent sous forme particulière dans l'environnement, le module MUSTANG également (**key_sedim_MUSTANG**)

Dans **CROCO**, la clé CPP pour utiliser MET&OR est la clé « **METeOR** ». Le module "substance" via l'interface BIOLink doit être activé (avec la clé **BIOLink** et ses clés associées) . Si certains contaminants se trouvent sous forme particulière dans l'environnement, le module MUSTANG doit être également couplé (avec la clé CPP **MUSTANG** et ses clés associées).

3.2 Liste des fichiers fortran du module MET&OR

La lecture des données qui définissent les variables à simuler est réalisée par le module "substance" (via BIOLink dans CROCO).

La caractérisation des réactions biogéochimiques à simuler est réalisée :

- Dans **MARS**, dans "contareaddat.F90" en lisant le fichier de données **reaction.dat**, dont le nom est indiqué dans le fichier de namelists **paraconta.txt**
- Dans **CROCO**, dans "meteor_initdefine.F90" en lisant le fichier de données **reaction.dat**, dont le nom est indiqué dans le fichier de namelists **parameteor.txt**

Le calcul des termes sources et puits qui font évoluer les concentrations en fonction du temps est réalisé :

- Dans **MARS**, dans les modules "contasinksource.F90" et "contadyncellwat.F90".
- Dans **CROCO**, dans le module "meteor.F90"

3.3 Fichier de namelist du module MET&OR

Le fichier de namelists spécifique du module MET&OR s'appelle :

- dans **MARS** : **paraconta.txt** avec la namelist **namconta**

- dans **CROCO**: **parameteor.txt**, placé dans le répertoire FIC_NAMELIST, avec les namelists *namBIOLink*, ***nammeteor*** et *namextinction*

La namelist *namconta* (dans MARS) ou *nammeteor* (dans CROCO) comprend les paramètres suivants:

nom	explication	Valeur usuelle - répertoire Valeur de démonstration
filereaction	Nom du fichier définissant les réactions (les processus) (leurs noms, les noms des variables réactives, les paramètres etc..)	reaction.dat rangé dans répertoire <i>inputs</i> pour MARS, <i>CROCO FILES</i> pour CROCO
minpt_mes_re5	Valeur seuil minimale pour les MES (ou le substrat) en dessous de laquelle on ne calcule pas le partage dissous/particulaire	0.0001
minpt_conta	Valeur seuil minimale de la concentration totale de contaminant « échangeable » en dessous de laquelle on ne calcule pas le partage dissous/particulaire	1.e-10
<i>fileconta1</i> <i>fileconta2</i> <i>fileconta3</i> <i>fileconta4</i> <i>fileconta5</i>	<i>Nom des fichiers de données caractérisant les contaminants simulés (dans le cas où on utilise la solution « bibliothèque de contaminant » et que le type d'une variable dans le fichier variable.dat est « CONTA ». Plusieurs fichiers si plusieurs contaminants simulés en même temps. (seulement dans MARS)</i>	<i>conta_Cd.datrangé dans répertoire inputs</i>
<i>l_sorflux_reac</i>	Logique positionné à 'true' si on veut écrire dans un fichier les flux calculés entre les variables dus aux réactions chimiques. (non utilisé dans CROCO)	.false.
<i>thick_volat</i>	Epaisseur (mètre) de la couche sur laquelle on permet la volatilisation (n'est pas utilisé si il n'y a pas de processus de volatilisation)	0.1
<i>mass_mol_h2o</i> <i>mass_mol_co2</i> <i>mass_mol_o2</i>	Poids moléculaire de H ₂ O Poids moléculaire de CO ₂ Poids moléculaire de O ₂ (ne sont pas utilisés si il n'y a pas de processus de volatilisation)	18 44 32
<i>cf_difwat_co2</i> <i>cf_difwat_o2</i> <i>cf_difair_h2o</i>	Diffusivité dans l'eau de CO ₂ et O ₂ , et dans l'air de H ₂ O à 25°C (ne sont pas utilisés si il n'y a pas de processus de volatilisation)	.false.
<i>cst_gas_univ</i>	Constante universelle des gaz (n'est pas utilisé si il n'y a pas de processus de volatilisation)	8.314

3.4 Prise en compte des termes sources et puits dus aux réactions biogéochimiques

Plusieurs approches sont utilisées pour résoudre les équations de transport couplées aux réactions chimiques (**figure 4**) :

- les termes sources et puits ***dc/dt*** calculés dans MET&OR sont intégrés dans les équations de transport et les équations sont résolues par l'opérateur "Transport" (advection-diffusion).
- les termes sources et puits ***dc/dt*** calculés dans MET&OR ne sont pas intégrés dans les équations de transport. Un opérateur séparé calcule la variation des concentrations pendant le pas de temps. Cette approche est utilisée actuellement dans CROCO, via l'interface BIOLink.

- la variation pendant le pas de temps dt des concentrations de chaque variable réactive est supposée très rapide (ou supposée à l'équilibre). Un opérateur séparé de l'opérateur "Transport" réactualise donc directement les concentrations dans chaque cellule du maillage

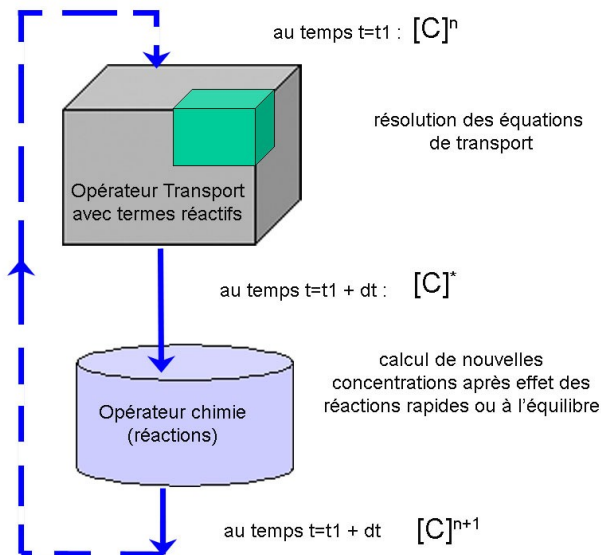


Figure 4 : Couplage des opérateurs de résolution des équations de transport et de chimie

L'approche "opérateur Transport" est adaptée aux réactions lentes tandis que l'approche "opérateur chimie" est nécessaire pour les réactions rapides et surtout pour les réactions traitées à l'équilibre.

Les deux approches sont combinées si il y a plusieurs réactions, les unes étant intégrées dans l'opérateur « Transport », les autres étant séparées.

Dans **CROCO**, la première approche (opérateur "Transport") n'est actuellement pas accessible (en 2020). Il est possible de choisir un pas de temps dt_{bio} pour l'évaluation des termes sources et puits dus aux réactions biogéochimiques qui soit différent de celui utilisé pour la résolution des équations de transport dt . Dans ce cas, les termes sources et puits dc/dt restent les mêmes pendant tout le pas de temps dt_{bio} , ce qui suppose que les cinétiques des réactions sont lentes et que les conditions environnementales qui agissent sur ces réactions ne changent pas rapidement (relativement à dt_{bio}).

Le couplage par des schémas plus sophistiqués pour éviter la diffusion numérique due à la séparation des opérateurs n'a pas été choisi, en considérant que cette erreur est minime par rapport aux incertitudes sur les processus eux mêmes (paramètres souvent mal connus) et du fait des faibles pas de temps utilisés pour résoudre les équations de Naviers Stokes en milieu marin côtier.

Le choix de traiter une réaction par l'une ou l'autre approche est fait par l'utilisateur dans le fichier de données des réactions (sauf pour les réactions à l'équilibre qui sont automatiquement traitées séparément).

Si la multiplication du nombre de variables impose des temps de calcul trop longs et oblige à adopter une stratégie de calcul « offline » en augmentant les pas de temps pour le calcul des termes réactifs, un choix d'opérateurs plus adaptés sera peut être souhaitable.

L'organisation du module MET&OR dans la structure générale du modèle MARS est présentée en **annexe 3**. Pour CROCO, MET&OR est intégré dans l'interface BIOLink (Thouvenin, 2021b)

3.5 Fichier de données des réactions

Le fichier « *reaction.dat* » (dont le nom *filereaction* pour une application donnée est écrit dans *paraconta.txt* ou *parameteor.txt*) définit les réactions à prendre en compte dans le modèle. Ces réactions sont définies par leur nom, leur type, les noms des variables actives dans la réaction, les paramètres associés ainsi que les fonctions limitantes si il y a lieu.

Note : ces réactions décrivent des processus qui ont lieu dans la colonne d'eau; elles ne sont pas actuellement introduits dans les couches de sédiment. Les contaminants sont donc "conservatifs" dans les couches sédimentaires

Le fichier « *reaction.dat* » est donc un fichier avec une description des différents types de réactions, finissant par une ligne d'étoiles. Viennent ensuite les données pour chaque processus, avec un nombre de lignes différent selon le type du processus. Les noms de variable ou les noms de réaction ne doivent pas comporter de blanc (mettre _ à la place)

Pour les réactions de type **REAC1** : les paramètres les plus importants sont le nom de la variable qui réagit, et la cinétique de la réaction. Les autres données peuvent être laissées telles que dans le modèle (avec *.false.* pour la dépendance avec la température).

degradation var1	Nom de la réaction
REAC_1	Type de la réaction
<i>.true.</i>	Logique mis à <i>.true.</i> le plus souvent sauf pour réactions très rapides
var1	Nom de la variable qui se dégrade
0.005	μ : Cinétique max en jour ⁻¹ et à la température de référence
-1	α : Coef stœchiométrique et signe de la réaction (= -1 si la variable disparaît, = +1 si elle est créée)
<i>.false.</i>	Logique mis à <i>.true.</i> si on veut faire varier la cinétique en fonction de la température
1	Type de la loi d'arrhénius $F_{arr}(T)$ voir ci dessous (0 ou 1)
1	θ voir la formulation ci dessous
20	Température de référence $T_r(^{\circ}C)$
15	ξ ou σ selon la loi

Pour les réactions de type « **GENERIC** », les paramètres les plus importants sont : le nombre de variables en jeu, les noms des variables qui réagissent, la cinétique max de la réaction et les coefficients stœchiométriques pour donner le sens de la réaction (dans l'exemple ci dessous, la réaction va de var1 vers var2). Les autres données peuvent être laissées telles que ceux du premier exemple ci dessous (pas de dépendance avec la température, pas de fonctions limitantes).

premier exemple :

test gen	Nom de la réaction (pour s'y retrouver)
GENERIC	Type de la réaction
<i>.true.</i>	Logique mis à <i>.true.</i> le plus souvent sauf pour réactions très rapides
2	Nombre de variables impliquées dans la réaction
0.005	Cinétique max en jour ⁻¹ et à la température de référence
<i>.true.</i>	logique mis à <i>.true.</i> si la cinétique max reste constante dans le temps et l'espace (si <i>.false.</i> , il faut calculer la fonction dans une sous-routine <i>userconta cin_re2</i>)
<i>.true.</i>	logique mis à <i>.true.</i> si les coefficient stœchiométriques restent constants dans le temps et l'espace (si <i>.false.</i> , il faut calculer la fonction dans une sous-routine <i>userconta coef_re2</i>)
0	Nombre de fonctions limitantes
<i>.false.</i>	Logique mis à <i>.true.</i> si on veut faire varier la cinétique en fonction de la température

1	Type de la loi d'arrhénius (voir annexe)
1	θ voir la formulation en annexe
20	Température de référence (°C)15
15	ξ ou σ selon la loi (voir annexe)
== reactivés variables below (3 lines per each)	Ligne de commentaire
Var1	Nom de la première variable réactive
-1	Coef stœchiométrique et signe de la réaction par rapport à cette variable (= -1 si la variable disparaît, = +1 si elle est créée)
1	Exposant de la concentration (= 1 si le flux dépend de la variable, = 0 si non, ou autre exposant))
Var2	Nom de la seconde variable réactive
+1	Coef stœchiométrique et signe de la réaction par rapport à cette variable (= -1 si la variable disparaît, = +1 si elle est créée)
0	Exposant de la concentration (= 1 si le flux dépend de la variable, = 0 si non, ou autre exposant))
== limiting functions below (3 lines for types 1 and 2, 2 lines for type 3)	Ligne de commentaire

Le deuxième exemple ci dessous fait intervenir 3 variables et comporte une fonction limitante faisant intervenir une quatrième variable (var4). La cinétique varie avec la température.

test gen	Nom de la réaction (pour s'y retrouver)
GENERIC	Type de la réaction
.true.	Logique mis à .true. le plus souvent sauf pour réactions très rapides
3	Nombre de variables impliquées dans la réaction
0.005	Cinétique max en jour ¹ et à la température de référence
.true.	logique mis à .true. si la cinétique max reste constante dans le temps et l'espace (si .false., il faut calculer la fonction dans une subroutine userconta cin re2)
.true.	logique mis à .true. si les coefficient stœchiométriques restent constants dans le temps et l'espace (si .false., il faut calculer la fonction dans une subroutine userconta coef re2)
1	Nombre de fonctions limitantes
.true	Logique mis à .true. si on veut faire varier la cinétique en fonction de la température
1	Type de la loi d'arrhénius (voir annexe)
1	θ voir la formulation en annexe
20	Température de référence (°C)15
15	ξ ou σ selon la loi (voir annexe)
== reactivés variables below (3 lines per each)	Ligne de commentaire
Var1	Nom de la première variable réactive
-1	Coef stœchiométrique et signe de la réaction par rapport à cette variable (= -1 si la variable disparaît, = +1 si elle est créée)
1	Exposant de la concentration (= 1 si le flux dépend de la variable, = 0 si non, ou autre exposant))
Var2	Nom de la seconde variable réactive
+0.5	Coef stœchiométrique et signe de la réaction par rapport à cette variable (= -1 si la variable disparaît, = +1 si elle est créée)
0	Exposant de la concentration (= 1 si le flux dépend de la variable, = 0 si non, ou autre exposant))
Var3	Nom de la troisième variable réactive
+0.5	Coef stœchiométrique et signe de la réaction par rapport à cette variable (= -1 si la variable disparaît, = +1 si elle est créée)
0	Exposant de la concentration (= 1 si le flux dépend de la variable, = 0 si non, ou autre exposant))
== limiting functions below (3 lines for types 1 and 2, 2 lines for type 3)	Ligne de commentaire
1	Type de la fonction limitante
0.5	Constante à demi saturation
Var4	Nom de la variable limitante

Pour une réaction de type « **mortalité bactérienne** », avec une fonction limitante de type 3 (cinétique variant avec la lumière), une explication spécifique est donnée en **annexe 2**.

Pour les réactions de type « **REVERSIBLE** », il ne peut actuellement y avoir que deux variables en jeu. Les données les plus importantes sont : les noms des variables qui réagissent, la constante de vitesse de la réaction et la concentration à l'équilibre de la première variable déclarée.

desorption	Nom de la réaction (pour s'y retrouver)
REVERSIBLE	Type de la réaction
.true.	Logique mis à .true. le plus souvent sauf pour réactions très rapides
0.05	Constante de vitesse (jour-1) et à la température de référence
0.1	Concentration à l'équilibre de la première variable déclarée (masse/masse)
.false.	Logique mis à .true. si on veut faire varier la cinétique en fonction de la température
1	Type de la loi d'arrhénius (voir annexe)
1	θ voir la formulation en annexe
20	Température de référence (°C)15
15	ξ ou σ selon la loi (voir annexe)
== name of reactivities variables below (1 lines per each)	Ligne de commentaire
Var1	Nom de la première variable réactive
Var2	Nom de la seconde variable réactive

Les réactions de type « **PARTAG_EQ** » sont calculées après l'équation de transport ; le logique déterminant l'opérateur utilisé est donc toujours mis à .false. (troisième ligne). Dans le cas le plus simple, les paramètres les plus importants sont : le nombre de variables en jeu, les noms des variables qui réagissent en commençant par la variable dissoute « libre » avec laquelle les autres sont en équilibre, les substrats associés aux variables « non libres », les valeurs de coefficients de partage qui peuvent être donnés soit en L/G soit en log10(ML/G). Si les variables particulières sont associées à la matière particulaire totale (somme de toutes les particules constitutives de type MUDS), le nom du substrat est noté « SMTot » et ne correspond pas à un nom de variable d'état. Sinon, le nom du substrat doit correspondre à un nom de variable.

Les autres options permettent de faire varier les coefficients de partage avec la température, les MES et/ou la salinité. Il est possible aussi d'utiliser une fonction pour calculer les coefficients de partage en fonction du log de la salinité, selon une loi dont les coefficients sont lus dans le fichier. Dans ce cas, on aura le même coefficient de partage pour toutes les variables en équilibre.

test part	Nom de la réaction (pour s'y retrouver)
PARTAG_EQ	Type de la réaction
.false.	Logique mis à .true. le plus souvent sauf pour réactions très rapides
3	Nombre de variables impliquées dans la réaction
.false.	Logique mis à .true. si on veut faire varier la cinétique en fonction de la température
1	Type de la loi d'arrhénius (voir annexe)
1	θ voir la formulation en annexe
20	Température de référence (°C)15
15	ξ ou σ selon la loi (voir annexe)
.false.	Logique mis à .true. si on prend en compte un effet PCE (voir annexe1)
0.,0.	coefficients a1 and a2 pour déterminer l'effet PCE
.false.	Logique mis à .true. si on prend en compte un effet salting-out (voir annexe1)
0.,0.	Salinité limite et coefficient b pour déterminer l'effet SALTING OUT
.false.	Logique mis à .true. si on calcule le Kd en fonction de la salinité par

	une fonction du type $\text{Ln}(K_d)=f(\text{Ln}(\text{salinity}+1))$ issue de MOCO ou de Turner
5,2.	parametres pour definir la loi $f(\text{Ln}(\text{salinity}+1))$: ndeg,KD0, (voir annexe 1)
-0.07345,0.7601,-2.99,5.5264,-6.160,5.475	parametres pour definir la loi $f(\text{Ln}(\text{salinity}+1))$: x(i)i=1,ndeg
vardD	Nom de la variable « dissoute libre »
== reactivs variables below (4 lines per each)	Ligne de commentaire
Vard1	Nom de la première variable réactive
Vard2	Nom du substrat associé (=SMtot si MES totales)
.true.	Logique mis à .true. si coefficient de partage donné en L/G (.false. si $\log_{10}(\text{mL/G})$)
50.	Valeur du coef de partage pour cette variable, associée à ce substrat et dans l'unité indiquée ci dessus
Varp2	Nom de la seconde variable réactive
SMtot	Nom du substrat associé (=SMtot si MES totales)
.true.	Logique mis à .true. si coefficient de partage donné en L/G (.false. si $\log_{10}(\text{mL/G})$)
100.	Valeur du coef de partage pour cette variable, associée à ce substrat et dans l'unité indiquée ci dessus

Pour les réactions du type « **VOLAT** », les paramètres les plus importants sont : le nom de la variable qui est susceptible d'avoir un échange avec l'atmosphère par volatilisation, sa masse molaire et sa constante de Henry (donnée en valeur dimensionnelle ou adimensionnelle). Les corrections de la constante de Henry en fonction de la salinité ou de la température peuvent être mis à zéro si leurs valeurs sont inconnues. Il convient également de choisir les formulations pour calculer les coefficients de transferts (voir annexe 1).

volatilisation	Nom de la réaction (pour s'y retrouver)
VOLATIL	Type de la réaction
.true.	Logique mis à .true. le plus souvent sauf pour réactions très rapides
vardD	Nom de la variable volatilisable
112.41	Masse molaire de la substance volatilisable
0.	Nombre de Schmidt dans l'eau
0.	Diffusivité dans l'air
0.	Constante de Henry dimensionnel (Pa.m ³ /mol) (utilisé si différent de 0)
0.3	ou Constante de Henry adimensionnel (utilisé if H dimensionnel =0))
0.	facteur B dans la relation Staudinger $f(T)$ (correction de Henry)
0.	Constante de salting out (L/mol) Setschenow (correction de Henry)
.true.	Logique pour calcul de KLdif(O ₂) : true pour formule de Churchill ou false pour formule de O Connor
.true.	Logique pour calcul de KLsal(O ₂) : true pour prise en compte de l'effet salinite -formule de Wen
1.	Code pour calcul de KLvent(CO ₂) : =1 si formule de Schwartzenbach; =2 si Wanninkhof; =3 si Nightingale
.true.	Logique pour calcul de KLcor : true pour correction transfert liquide par masse molaire ou false par nbre de Schmidt
-0.5	xnl : exposant terme correctif transfert liquide (-0.5 a -1)
.false.	Logique pour calcul de Kgor : true pour correction transfert gazeux par diffusivité ou false par masse molaire
-0.5	xng : exposant terme correctif transfert gazeux (0.5 à 1 si diffusivite; -0.5 si masse molaire)

Annexe 1 : Formulation des processus modélisés dans MET&OR

3.6 Réaction de type 1 : « REAC_1 »

Cette réaction correspond à une réaction simple du type dégradation du premier ordre, affectant une seule variable avec une cinétique et un coefficient stœchiométrique constants.

$$\text{Réaction } r_1 : \frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha_i R_1 \quad R_1 = \mu_1 F_{\text{arrh}}(T) C_i$$

avec C_i = variable réactive

α_i = coefficient stœchiométrique constant (négatif si la variable tend à disparaître)

μ_1 = cinétique constante de la réaction (1/T)

La loi d'Arrhénius qui corrige la cinétique de chaque réaction en fonction de la température peut être de 2 types différents :

Loi 1 dite : (code =0)

$$T - T_r / \zeta_r$$

avec T_r = température de référence à laquelle est donnée la cinétique

$$K_r(T) = K_r(T = T_r) \theta_r$$

Pour les réactions chimiques, la loi est le plus souvent utilisée avec $r=1$ et $T_r=15^\circ\text{C}$ ou 20°C .

Pour les réactions biologiques, la dépendance est reportée en terme de Q_{10} , rapport entre les vitesses de réaction à 20°C et celle à 10°C ; r est alors pris égal à Q_{10} , et est égal à 10.

Loi 2 dite exponentielle (code=1)

$$T - T_r / \sigma$$

avec T_r = température de référence à laquelle est donnée la cinétique

$$K_r(T) = \theta K_r(T = T_r) e_r$$

3.7 Réaction de type 2 : « GENERIC »

Cette réaction dite « générique » regroupe un certain nombre de réactions décrivant les échanges entre plusieurs variables. Elle comprend comme la précédente une cinétique maximum (à la température de référence) qui peut être limitée par différents paramètres (température : loi d'Arrhénius ou fonctions limitantes de différents types). Le terme d'échange R peut dépendre de la concentration d'une ou plusieurs variables élevées à des puissances différentes de 1.

$$\text{Réaction } r_2 : \frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha_i R_2 \quad \frac{\partial C_j}{\partial t} = \alpha_j R_2$$

$$R_2 = \mu_2 \prod [F_L] F_{\text{arrh}} C_i^n C_j^m$$

avec $C_{i,j}$ = variables réactives, dites *actives* si leur exposant est différent de 0

n, m = exposants des concentrations

$\alpha_{i,j}$ = coefficients stochiométriques avec signe de la réaction rapportée à la variable c_i ou c_j

μ_2 = cinétique de la réaction (1/T)

$\prod [F_L]$ = produits des fonctions limitantes

F_{arrh} = terme de variation de la cinétique en fonction de la température (loi d'arrhénius)

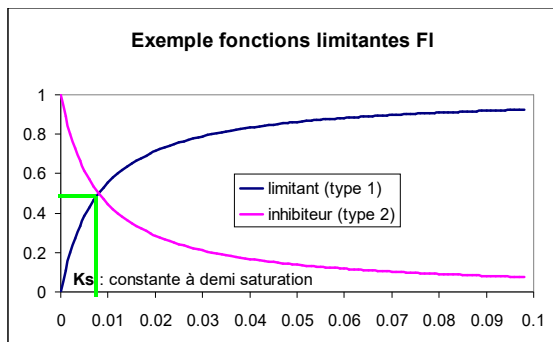
A chaque réaction sont associées une loi d'Arrhénius pour décrire la dépendance de la cinétique en fonction de la température (voir plus haut) et une ou plusieurs fonctions limitantes, qui peuvent diminuer la cinétique de la réaction en fonction des concentrations de certaines variables (d'état, forçantes ou intermédiaires). Ces fonctions peuvent être de trois types (« Monod », « inhibitrice » ou « extinction »), elles varient entre 0 et 1 (**figure A.1**).

Figure A.1 : Evolution des fonctions limitantes

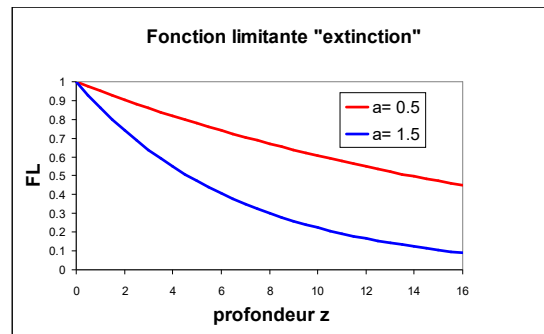
Les deux premiers types varient en fonction de la concentration de la variable limitante. (La constante K_s à demi saturation est ici égale à 0.008).

Pour la fonction de type 1 : F_L se rapproche de 0, si la concentration est inférieure à K_s . La réaction n'a pas lieu ou est réduite si la variable limitante est en concentration faible.

Pour la fonction de type 2 au contraire, plus la concentration de la variable limitante est forte, moins la réaction peut se développer. Elle est à vitesse maximale si la concentration est nulle.



La troisième fonction limitante correspond à la limitation par la lumière, sachant que celle-ci décroît en fonction de la profondeur selon une loi exponentielle avec un coefficient d'extinction (ici égal à 0.1)



Les lois mathématiques décrivant ces trois types de fonctions sont les suivantes :

Type 1
(Monod) :

$$F_{L1}(r,s) = \frac{c_l(r,s)}{c_l(r,s) + K_s(r,s)}$$

avec $F_{L1}(r,s)$: s^{ième} fonction limitante de type 1 de la réaction
 $c_l(r,s)$: concentration de la variable limitante correspond
 $K_s(r,s)$: constante à demi saturation

Type 2
(inhibiteur) :

$$F_{L2}(r,s) = \frac{K_s(r,s)}{c_l(r,s) + K_s(r,s)}$$

avec $F_{L2}(r,s)$: s^{ième} fonction limitante de type 2 de la réaction
 $c_l(r,s)$: concentration de la variable inhibitrice correspon
 $K_s(r,s)$: constante à demi inhibition

Type 3
(extinction) :

$$F_{L3}(r,s) = e^{-a\chi z}$$

avec $F_{L3}(r,s)$: s^{ième} fonction limitante de type 3 de la réaction
 a : paramètre définissant la fonction limitante
 χ : coefficient d'extinction
 z : profondeur

3.8 Réaction de type 3 : « REVERSIBLE »

Ce type de réactions traite un échange réversible entre deux variables, géré par une constante de vitesse et une concentration à l'équilibre.

$$A \xrightleftharpoons[\mu_2]{\mu_1} B$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\mu_1 A + \mu_2 B$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \mu_1 A - \mu_2 B$$

Ces réactions pourraient être traitées comme des réactions « génériques », avec des cinétiques μ_1 et μ_2 ; mais dans certains cas, la constante de vitesse (somme des deux cinétiques) et la concentration à l'équilibre de l'une des variables réactive est mieux connue. Dans le cas simple de deux variables actives et d'une évolution du premier ordre, on peut écrire :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -K(A - A_{eq}) = K(B - B_{eq}) = -K \left(A - \frac{B_{eq}}{r} \right) A, A_{eq} \text{ (M/L)}$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = K(A - A_{eq}) = -K(B - B_{eq}) = K \left(A - \frac{B_{eq}}{r} \right) B, B_{eq} \text{ (M/L)}$$

avec $K = \mu_1 + \mu_2$: constante de vitesse (1/T)

$$A_{eq} = \frac{A+B}{1+r} : \text{concentration à l'équilibre pour la variable A (M/L)}$$

$$B_{eq} = r \frac{A+B}{1+r} : \text{concentration à l'équilibre pour la variable B (M/L)}$$

$$r = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{B_{eq}}{A_{eq}} : \text{constante d'équilibre (sans dimension)}$$

La vitesse de ces réactions peut varier en fonction de la température de la même manière que les réactions de type 1 et 2. On l'écrira alors de manière plus généralisée :

$$\text{Réaction } r_3 : \frac{\partial c_i}{\partial t} = -R_3 \quad \frac{\partial c_j}{\partial t} = R_3$$

$$R_3 = \mu_3 F_{\text{arrh}}(T) (C_i - C_i^{\text{equ}} C_{\text{substrat}})$$

avec C_i = variable réactive, dite *active* (celle dont on connaît la constante d'équilibre)

C_j = seconde variable réactive de la réaction réversible

C_i^{equ} = concentration à l'équilibre de la variable C_i (masse/masse de substrat en kg)

C_{substrat} = concentration du substrat (kg/m^3)

μ_3 = constante de vitesse

F_{arrh} = loi d'arrhénius en fonction de la température

3.9 Réaction du type 4 : « PARTAG_EQ »

Ces réactions traitent du partage à l'équilibre entre plusieurs variables qui subissent une réaction réversible rapide et pour lesquelles on considère que l'équilibre est atteint. Ces réactions sont le plus souvent des réactions d'adsorption/désorption.

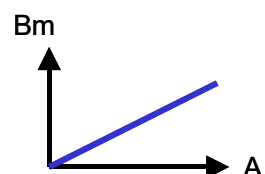
L'équilibre entre les variables est très généralement décrit par une isotherme linéaire, c'est à dire que le coefficient de partage K_p est constant ; il ne dépend pas de la concentration du solute.

Isotherme linéaire :

$$K_p = \frac{\mu_1}{\mu_2 M} = \frac{B_{eq}}{A_{eq} M} = \frac{r}{M} = \frac{Bm_{eq}}{A_{eq}} : \text{coefficient de partage (V/M)}$$

avec M = concentrations du solide adsorbant (kg/m^3 : M/V)

Bm_{eq} = concentration de B par unité de masse du solide adsorbant (1



Met&OR peut considérer pour cette réaction plusieurs variables susceptibles de s'adsorber et se désorber sur différents substrats (voir ch I). La concentration totale dans le milieu de ces variables actives (ou espèces « échangeables » d'un contaminant) est égale à la somme de leurs concentrations. On définit par exemple pour un contaminant : l'espèce dissoute libre Cd_L , les espèces dissoutes Cd_j associées à des substrats dissous (le plus souvent la matière organique dissoute colloïdale : MOD_j) et les espèces particulières Cp_i , associées à des substrats particuliers (phases organiques de natures diverses COP, suie etc..) :

$$C_T = \sum_i Cp_i + C_{eau} = \sum_i Cp_i + \sum_j Cd_j + Cd_L$$

Ces différentes espèces à l'équilibre sont définis à partir des coefficients partage ; soit, par exemple pour des substrats particuliers du type COP et dissous du type MOD, les coefficients de partage sont égaux à :

$$K_{p_i} = \frac{Cp_i MES_i}{Cd_L} \quad Cp_i = K_{p_i} MES_i Cd_L \text{ (pour un métal)}$$

$$K_{p_i} = K_{oci} \frac{COP_i}{MES_i} = K_{oci} foc_i \quad Cp_i = K_{oci} COP_i Cd_L \text{ (pour un organique)}$$

$$K_{d_j} = \frac{Cd_j MOD_j}{Cd_L} \quad Cd_j = K_{d_j} MOD_j Cd_L$$

(K_{oc} étant les coefficient de partage normalisés par rapport au COP)

La concentration de l'espèce sous forme dissoute libre est égale à :

$$Cd_L = \frac{C_T}{\left(1 + \sum_i K_{oci} COP_i + \sum_j K_{d_j} MOD_j\right)}$$

et le coefficient de partage global (apparent) est égal à :

$$KD = \frac{\sum_i \frac{Cp_i}{MES_i}}{C_{\text{eau}}} = \frac{\sum_i K_{\text{oci}} COP_i}{\left(1 + \sum_j Kd_j MOD_j\right) MES_T} = \frac{\sum_i K_{\text{oci}} foc_i f_i}{\left(1 + \sum_j Kd_j MOD_j\right)} \text{ avec } COP_i = foc_i MES_i = foc_i f_i MES_T$$

Les coefficients de partage peuvent varier en fonction de la température (loi d'Arrhénius), mais aussi de la concentration en MES (effet PCE) et/ou de la salinité :

- en effet notamment pour les contaminants organiques, de nombreux auteurs ont montré la sensibilité de certains composés au processus de « **salting out** » qui fait augmenter le coefficient de partage avec la salinité :

$$Kp_{(s)} = Kp_{(s=0)} \exp(\sigma S)$$

- L'effet **PCE** « particule concentration effet ») peut être pris en compte dans certains cas pour intégrer l'effet de la présence de colloïdes ou le mélange de plusieurs phases particulières. Il s'écrit :

$$Kp = a' \text{ MES}^{-b'}$$

- Il est possible aussi d'utiliser une fonction pour calculer les coefficients de partage en fonction du log de la salinité, selon une loi dont les coefficients sont lus dans le fichier. Dans ce cas, on aura le même coefficient de partage pour toutes les variables en équilibre. En effet, pour certains contaminants métalliques et notamment le cadmium, une relation entre le coefficient de partage (pour les fractions particulières "échangeable" du contaminant) et la salinité a été mise en évidence :

$$\ln(K) = \ln(K_{p0}) + \sum_{n=1}^{ndeg} \varepsilon_n [\ln(Sal+1)]^{ndeg-n+1}$$

K_{p0} correspondrait alors au coefficient de partage normalisé en eau douce.

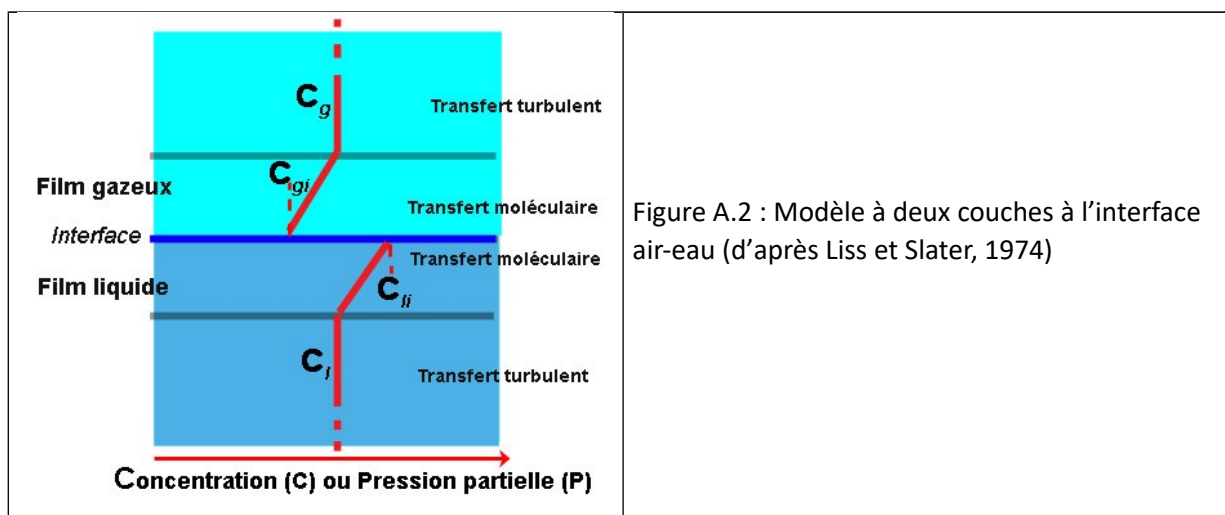
- Par exemple, Turner (1996) donne dans les estuaires des relations entre K_p et la salinité $\ln(K_p) = \ln(K_{p0}) + \varepsilon \ln(\text{salinité} + 1)$ pour plusieurs contaminants, dans différents estuaires
- MOCO (Gonzalez et al, 2001, 2006, Thouvenin & Gonzalez, 2021), qui résout les équations thermodynamiques et de complexation de surface pour décrire l'équilibre entre les différentes espèces d'un contaminant métallique, a servi de pre-processeur dans l'estuaire de la Seine pour déterminer une relation adaptée au milieu de cet estuaire entre le coefficient de partage (pour les fractions "échangeables") et la salinité. Les paramètres proposés dépendent des constantes d'équilibre, de la surface spécifique et de la concentration en sites actifs des particules de Seine [$ndeg=5$; $\ln(Kd0)=2.$; $\varepsilon=-0.07345, 0.7601, -2.99, 5.5264, -6.160, 5.475$].

3.10 Réaction de type 5 : « VOLATIL »

Cette réaction permet de prendre en compte l'échange à l'interface air/eau de certaines variables dites « volatiles ». Ce processus de volatilisation est en effet un processus majeur dans l'environnement pour un certain nombre de composés organiques. La théorie la plus classique et la plus utilisée pour exprimer ce processus est celle proposée dans le modèle à deux couches (Liss et Slater, 1974) sur la base du modèle « à deux résistances » de Whitman (1923). Un certain nombre de paramètres sont nécessaires et un choix de formules est proposé dans MET&OR pour évaluer les échanges dans les phases liquides et gazeuses.

3.10.1 Théorie

Ce modèle suppose qu'il y a une couche de transition (<100 μm d'épaisseur), à travers laquelle les produits chimiques passent par diffusion moléculaire et qui forme une interface entre deux couches limites turbulentes : un film air et un film eau (Liss et Slater, 1974).



Le flux net de volatilisation est relié au gradient de concentration dans les deux films et aux coefficients de transfert de masse dans le film liquide et dans le film gaz :

$$F = k_l (C_l - C_{li}) = k_g (C_{gi} - C_g) \quad \text{Equation v1}$$

F = flux de transfert de masse à travers l'interface air-eau par volatilisation (masse /surface/temps)

k_l = coefficient de transfert dans la phase liquide (longueur/temps)

k_g = coefficient de transfert dans la phase gazeuse (longueur/temps)

C_l = concentration dans le liquide (masse/volume)

C_g = concentration dans l'air (masse/volume)

C_{li} = concentration du côté liquide de l'interface (masse/volume)

C_{gi} = concentration du côté gazeux de l'interface (masse/volume)

Le composé passe d'une phase à l'autre pour atteindre l'état d'équilibre. Les phases sont supposées être en équilibre thermodynamique à l'interface :

$$C_{li} = C_{gi}/H'$$

Equation v2

H' est ici la constante d'Henry sans dimension correspondant au rapport de la concentration gazeuse sur la concentration liquide exprimées toutes deux en mole/m³. La constante de Henry H décrit la volatilité d'un composé dans l'air :

$H(\text{m}^3.\text{Pa}/\text{mol}) = (\text{pression partielle de vapeur du composé})/(\text{concentration aqueuse})$

$$H' = \frac{H}{R.T}$$

Equation v3

R= constante universelle des gaz (Pa m³ /mole/°K)

T= température (°K)

La combinaison des équations v1 à v3 permet d'exprimer le flux de transfert de masse F en fonction des concentrations dans la couche eau (C_w) et dans la couche air (C_a) :

$$F = K_{ol} \left(C_w - \frac{C_a RT}{H} \right) \frac{1}{K_{ol}} = \left(\frac{1}{k_l} + \frac{RT}{H.k_g} \right) = \left(\frac{1}{k_l} + \frac{1}{H'.k_g} \right) \quad \text{Equation}$$

v4

K_{ol} est le coefficient de transfert global air-eau qui intègre les contributions de k_l et k_g.
1/k_l et 1/H'k_g sont les résistances dans les phases liquide et gazeuse respectivement

Selon la grandeur des termes dans l'équation v4 et notamment celle de la constante d'Henry du composé, l'échange sera contrôlé principalement par la résistance dans le film liquide (si H grand) ou par le film gaz (si H petit) :

(1) pour les gaz relativement insolubles (O₂, N₂, CO₂) et pour les contaminants organiques à hauts poids moléculaire et faible solubilité (H > 500 m³.Pa/mol ou H' > 0.2 Mackay et al, 1979, Eisenreich et al, 1981) la résistance au transfert est localisée sur la face liquide ; il n'y a pas de gradient dans la phase gazeuse, la concentration à l'interface est la même que dans l'atmosphère :

$$K_{ol} = k_l$$

la vitesse d'évaporation est contrôlée par la petite différence de concentration dans la phase liquide.

C'est le cas d'un grand nombre de contaminants (alkanes, certains PCB, certains pesticides, hydrocarbures, DDT, HCB, DDE) ;

(2) pour les gaz les plus solubles (H₂O, SO₂) et pour les contaminants organiques avec un H < 5 m³.Pa/mol ou H' < 0.002 (Mackay et al, 1979), le contrôle se fait dans la phase gazeuse :

$$K_{ol} = k_g H / RT.$$

La vitesse d'évaporation est contrôlée par le gradient de concentration dans la vapeur.

C'est le cas par exemple de la plupart des PBDE (diphenyl ether polybromés) sauf le 28 (Cetin et Odabasi, 2005).

(3) la limite entre ces deux extrêmes n'est pas fixée puisqu'elle dépend aussi des coefficients de transfert ; eux mêmes variant en fonction des conditions environnementales. Pour un certain nombre de contaminants, les deux couches contribuent à la résistance totale (les résistances dans les deux phases sont à peu près égales pour H de l'ordre de $16 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{mol}$ ou $H' = 0.006$ (Mackay & Leinonen, 1975))

Les flux de transfert par volatilisation d'un composé à l'interface air-eau vont donc dépendre de plusieurs variables critiques :

les coefficients k_l et k_g de transfert de masse

la constante de Henry qui dépend du composé et qui varie avec la température et la salinité

les concentrations du composé dans l'eau et dans l'air (dans le cas de MORGAN dans un becher, la concentration C_o sera constante)

3.10.2 Détermination des vitesses de transferts k_l et k_g :

L'estimation précise de ces coefficients reste un des problèmes majeurs pour l'évaluation des transferts dus à la volatilisation à l'interface air-eau. Ces valeurs sont très dépendantes de la vitesse du vent, de la stabilité atmosphérique, et des conditions de surface (vagues, moutons, bulles, présence de composés surfactants). Beaucoup d'études ont été réalisées pour relier ces coefficients à la vitesse du vent (U_{10} à 10m au dessus de l'eau) ou à la vitesse de frottement à la surface de l'eau (u^*) (voir revue bibliographique de Bidleman et McConnell, 1995) et à la surface couverte par les moutons (Asher et Wanninkhof, 1995, Asher et al, 1996).

L'échange d'eau (H_2O) à travers la surface est contrôlé par la phase gazeuse. Des expériences en laboratoire indiquent que la valeur de $k_g(\text{H}_2\text{O})$ croît linéairement avec la vitesse du vent (Liss, 1973). Pour obtenir le coefficient de transfert k_g d'un autre gaz, Liss et Slater (1974) multiplient la valeur de $k_g(\text{H}_2\text{O})$ par le rapport inverse des racines carrés des poids moléculaire M de H_2O et de ce gaz.

$$k_g(c) = k_g(\text{H}_2\text{O}) \left[\frac{M(c)}{M(\text{H}_2\text{O})} \right]^{-0.5} \quad \text{Liss et Slater (1974)} \quad \text{Equation}$$

v5

L'échange d'oxygène (O_2) à travers la surface est contrôlé par la phase liquide. Les expériences en laboratoire indiquent que k_l croît approximativement avec le carré de la vitesse du vent (Liss, 1973, Schwarzenbach et al, 1993). L'échange de CO_2 est également contrôlé par la phase liquide et les valeurs mesurées pour k_l des autres produits sont largement basées sur les mesures d'échange de CO_2 et là encore pour obtenir le coefficient de transfert k_l d'un autre gaz, Liss et Slater (1974) multiplient la valeur de $k_l(\text{CO}_2)$ par le rapport inverse des racines carrés des poids moléculaire M de CO_2 et de ce gaz.

$$k_l(c) = k_l(\text{CO}_2) \left[\frac{M(c)}{M(\text{CO}_2)} \right]^{-0.5} \quad \text{Liss et Slater (1974)} \quad \text{Equation}$$

v6

Ce modèle prédit que, quelles que soient les conditions, le rapport des vitesses d'échange air-eau de deux composés dans l'une ou l'autre phase sera lié linéairement au rapport de leurs diffusivités moléculaires (si les deux composés sont contrôlés par la même phase) (Schwartzbach et al, 2003). Une relation constante a en effet été observée entre le coefficient k_l pour un traceur et celui d'un produit organique mesurés dans la même eau. Ce rapport des coefficients de transfert est supposé indépendant des conditions de mélange, de la température de l'eau et de la présence de polluants dans l'eau. Cette hypothèse (vérifiée pour k_l et pour certains composés) a donc été utilisée pour estimer les coefficients de transfert des composés organiques, tant pour le coefficient k_l que pour le coefficient k_g . Des mesures en laboratoire et sur le terrain ont permis d'évaluer ces coefficients pour des traceurs naturels ou artificiels (isotopes de ^{14}C , ^{222}Rn , ^3He et le hexfluorure sulfuré (SF_6) qui a l'avantage d'être inerte et détectable même à faible concentration ; in Achman et al, 1993).

Les expériences de plusieurs auteurs ayant montré que le modèle de Liss et Slater (1974) ne répondait pas à un certain nombre de cas ; d'autres modèles ont été appliqués :

le modèle de renouvellement de surface (Higbie, 1935; Danckwerts, 1951) qui prédit une relation entre les vitesses d'échange de deux composés proportionnelle au rapport des diffusivités à la puissance $n=1/2$ (Schwartzbach et al, 1993). Ce modèle est applicable dans des conditions de forte turbulence

le modèle de couche limite (Deacon, 1977) qui prédit une relation en utilisant les nombres de Schmidt (rapport de la viscosité cinématique sur la diffusivité) portés à la puissance $n=-2/3$ ou $n=-1/2$ selon la vitesse du vent.

De nombreuses études en laboratoire pour différents composés et conditions de vent ont tenté d'estimer l'exposant n du rapport des diffusivités pour évaluer le rapport $k_l(c)$ sur $k_l(\text{ref})$ (Smith et al, 1980; Bopp, 1983; Ince et Inel, 1989). Cet exposant n varie entre 0.5 et 1 selon les conditions de mélange (s'approchant de 0.5 quand le modèle de Danckwerts (1951) est mieux adapté (fortes turbulence) et s'approchant de 1 quand le modèle de Liss et Slater (1974) est plus approprié. Mackay et Yeun (1983) préconisent de prendre $n=0.5$. Pour la phase gazeuse, le rapport constant $k_g(c)$ sur $k_g(\text{ref})$ a été beaucoup moins étudié. Mackay et Yeun (1983) et plusieurs auteurs ensuite (Wanninkhof, 1992, Hornbuckle et al, 1995, Zhang et al, 1999, Totten et al, 2001 2003) utilisent le rapport des nombres de Schmidt pour corriger le rapport des coefficients de transfert k_l .

Plus récemment, Chao et al (2005), sur la base des travaux de Lee et al (2004a, 2004b), montrent que le concept de composé de référence et de constance du rapport des coefficients de transfert ne convient pas pour tous les composés organiques dans toutes les conditions environnementales. Le mécanisme de volatilisation pour des composés organiques qui ont des propriétés physico-chimiques différentes peut varier lorsque les conditions de turbulence changent. L'oxygène en tant que composé de référence ne convient que pour certains composés organiques. Ils proposent de prendre un composé de référence qui a des propriétés physico-chimiques similaires au produit étudié. Mais cette méthode nécessite de connaître ou d'estimer les coefficients de transfert pour ces nouveaux composés de référence.

3.10.3 Détermination de la constante de Henry H (ou H') :

La précision de la constante de Henry, qui mesure le degré de volatilité d'un composé, est importante pour l'évaluation du transfert de masse global K_{ol} par volatilisation. Or elle n'est pas toujours facile à déterminer avec précision et il existe, pour la décrire, une multitude de formes

et d'unités associées qui prêtent à confusion lorsqu'il s'agit de compiler les données de la littérature (Staudinger et Roberts, 2001). De nombreuses mesures ont été réalisées, et des valeurs sont disponibles dans la littérature pour un certain nombre de composés. Staudinger et Roberts (1996) ont publié une revue critique sur les études antérieures, les techniques de mesure et d'estimation, avec les valeurs pour 204 espèces organiques. Une compilation des constantes de Henry pour plus de 900 espèces inorganiques et organiques est disponible sur internet (), collectées et mises en forme (même format en terme de solubilité et même unité) par Sander (1999) à partir de plus de 250 références. Mackay et al (2000) répertorient également un certain nombre de valeurs de la constante de Henry trouvées dans la littérature. Les constantes de Henry peuvent également être estimées à partir des propriétés physico-chimiques du composé (Brunner et al, 1990; De Maagd et al, 1998; Bamford et al, 2002; Li et al, 2003; Goss et al, 2004; Reza et Trejo, 2004; Kühne et al, 2005)

La dépendance de H avec la température est significative : facteur 2.5 à 3.2 tous les 10°C pour les PCB (Achman et al, 1993) ; facteur 1.12 à 3.55 tous les 10°C selon les composés (Staudinger et Roberts, 2001); cette dépendance a été mesurée pour de nombreux produits et différentes formulations pour prendre en compte l'effet de la température sont disponibles dans la littérature pour un certain nombre de composés. Staudinger et Roberts (1996, 1981) ont fait une compilation de ces études en les "homogénéisant" dans une seule équation (Equation IV.22a ou IV.22b) valide pour une gamme de température couvrant celle rencontrée habituellement dans l'environnement aquatique. Les coefficients A (ou $H'_{20^{\circ}C}$) et B correspondant à la même forme et unité de H sont répertoriés par Staudinger et Roberts (1981) :

$$\log_{10} H'_T = A - \frac{B}{T} \quad \text{Equation v7}$$

$$\text{ou } H'_T = H'_{20^{\circ}C} \left[10^{-B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right)} \right] \quad \text{Equation v8}$$

avec H'_T forme adimensionnelle de H (base m^3) à la température T et
 T : température absolue en °K

Staudinger et Roberts (1996, 2001) notent que d'autres paramètres peuvent faire varier la constante de Henry ; notamment les interactions de certains composés avec d'autres solutés, d'autres solvants, des matières en suspension, de la matière organique dissoute et des surfactants. Le pH peut avoir de l'importance pour des classes de composés tels que les acides carboxyliques, les alcools, les phenols, les thiols, lorsque la constante pKa du composé est inférieure approximativement à 7 ou 9 dans les eaux naturelles de pH situé entre 6 et 8. Dans les eaux marines, le sel peut également avoir une influence ; Totten et al (2001, 2003) corrigent les constantes de Henry mesurées en eau douce pour les PCB en utilisant la constante de Setschenov (Ks) supposée égale à 0.3 pour tous les congénères. Xie et al (2005) utilisent cette même constante égale à 0.3 (Schwarzenbach et al, 1993) pour les phtalates dans la mer du Nord.

3.10.4 Expression du processus de volatilisation introduit dans MORGAN et MET&OR

A partir de ces informations, le processus de volatilisation dans le modèle est introduit avec une formulation générale (équation V9) ; les paramètres et les variables du milieu nécessaires pour définir ces équations doivent être connus. Certains paramètres sont évalués dans le modèle à

partir d'autres données ou variables du milieu en utilisant des formulations proposées par différents auteurs. Le modèle donne parfois le choix entre plusieurs formules :

$$\frac{\partial C_w(c)}{\partial t} = \frac{F}{z} = \frac{-K_{ol}(c)}{z} \left[C_w(c) - \frac{C_a(c)}{H'_T(c)} \right]$$

Equation v9

avec :

- $C_w(c)$: concentration du contaminant c dans l'eau (masse/m³)
 $C_a(c)$: concentration du contaminant c dans l'air (masse/m³)
 t : temps (s)
 z : profondeur de la couche (mètres)
 K_{ol} : coefficient de transfert de masse global (m/s)

Le coefficient de transfert de masse global est estimé à partir de l'équation v10 :

$$K_{ol}(c) = \frac{k_l(c)k_g(c)H'_T(c)}{H'_T(c)k_g(c) + k_l(c)} \quad \text{Equation v10}$$

v10

- k_l : coefficient de transfert de masse pour la phase liquide (m/s) pour le contaminant c
 k_g : coefficient de transfert de masse pour la phase gazeuse (m/s) pour le contaminant c
 H'_T : constante de Henry adimensionnelle [(mole/m³)/(mole/m³)] à la température T du contaminant c
 T : température à l'interface en °K

Les coefficients de transfert de masse k_l et k_g sont évalués à partir des coefficients de transfert de masse mesurés pour des composés de référence :

$$k_l(c) = k_l(R_l) \left[\frac{Y_l(c)}{Y_l(R_l)} \right]^{n_l} \quad k_g(c) = k_g(R_g) \left[\frac{Y_g(c)}{Y_g(R_g)} \right]^{n_g} \quad \text{Equation v11}$$

- R_l : composé de référence utilisée pour la résistance dans la phase liquide
 R_g : composé de référence utilisée pour la résistance dans la phase gazeuse
 $Y_l(c \text{ ou } R_l)$: paramètre choisi pour corriger le transfert de masse dans la phase liquide (masse molaire ou diffusivité ou nombre de Schmidt du contaminant c ou du composé de référence R_l)
 $Y_g(c \text{ ou } R_g)$: paramètre choisi pour corriger le transfert de masse dans la phase gazeuse (masse molaire ou diffusivité du contaminant c ou du composé de référence R_g)
 n_l : exposant du rapport de proportionnalité pour la résistance dans la phase liquide
 n_g : exposant du rapport de proportionnalité pour la résistance dans la phase gazeuse

Les composés de référence R_l et R_g à choisir pour déterminer les coefficients de transfert de masse dans les phases liquide et gazeuse dépendent des données disponibles pour chaque contaminant.

Pour la phase gazeuse, le composé le plus utilisé est l'eau : $X_g=H_2O$.

Le coefficient de transfert pour H_2O proposé par Schwarzenbach et al (1993) a été utilisé pour de nombreuses applications concernant les HAP et les PCB (Achman et al, 1993; Nelson et al, 1998; Zhang et al, 1999; Bamford et al, 1999; Totten et al, 2001)

$$k_g(H_2O) = (0.2 W_{10} + 0.3) / 100 \quad (\text{m/s}) \quad \text{Equation v12}$$

W_{10} : vitesse du vent à 10 m (en m/s)

Le paramètre Y_g pour corriger ces coefficients peut être soit la diffusivité dans l'air soit la masse molaire. L'exposant ng est donné et pris égal à -0.5 si Y_g =masse molaire ou bien entre 0.5 et 1 (0.5 par défaut) si Y_g =diffusivité

La masse molaire du composé de référence (H_2O) est prise égale à : $M(H_2O)=18$

La diffusivité du composé de référence (H_2O) est prise égale à : $D_g(H_2O)=0.25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C (Thibodeaux, 1979 in Bidleman et McDonnell, 1995)

Pour la phase liquide, le composé de référence est le CO_2 .

Mais le coefficient de transfert pour CO_2 est souvent évalué à partir de celui de l'oxygène, mieux connu et souvent utilisé dans les modèles de transport avec plusieurs formulations proposées en fonction du vent et du courant. Nous choisissons ici la démarche adoptée par Vanderborgh et al (2002) qui postule que le coefficient de transfert est égal à la somme de deux termes, l'un (k_{ld}) correspondant à un terme de diffusion turbulente et l'autre (k_{lv}) à un terme de transfert dû à la turbulence engendrée par le vent :

$$\text{Transfert dû à la diffusion turbulente : } k_{ld}(CO_2) = k_{ld}(O_2) \left(\frac{D(CO_2)}{D(O_2)} \right)^{0.5} \quad \text{Equation}$$

v13

$$k_{ld}(O_2) (\text{à } 20^\circ C) = a \cdot \frac{U^b}{Z^c} \quad (\text{m/s}) \quad \text{Equation}$$

v14

U : vitesse du courant ($L/T = \text{m/s}$), Z : profondeur ($L=m$) D : diffusivité moléculaire dans l'eau ($L^2/T = \text{m}^2/\text{s}$) (synthèse des différentes formulations dans Wilson et Macleod, 1974, Wilcock, 1982)

avec $a=D(O_2)^{1/2}=4.24 \cdot 10^{-5}$ $b=0.5$ $c=0.5$ (O'Connor et Dobbins, 1958) utilisé par Even et al (1997) et Vanderborgh et al (2002)

ou $a=5.810^{-5}$ $b=0.969$ $c=0.673$ (Churchill et al, 1962 in Wilcock, 1982 utilisé par Delfts Hydraulics dans GEMCO, Villars et Delvigne, 2000)

et $D_l(O_2) = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C (Thibodeaux, 1979 in Bidleman et McDonnell, 1995)

Ce coefficient de transfert k_{ld} pour l'oxygène (qui est un coefficient de reaération) peut être corrigé en fonction de la concentration en sel et en fonction de la température

$$O_2 \dot{c}_{(S=0)} e^{0.0127S} = K_{ld} \dot{c} \quad (\text{Wen et al, 1984}) \quad \text{Equation v15}$$

$$O_2 \dot{c}_{(T=20^\circ C)} 1.0241^{(T-20)} = k_{ld} \dot{c} \quad (\text{Elmore et West, 1961 in Wilcock, 1982}) \quad \text{Equation v16}$$

Transfert du à la turbulence engendrée par le vent $k_{lv}(CO_2) = a' + b' W_{10}^{c'}$ Equation v17

W_{10} : vitesse du vent à 10 m (en m/s) (synthèse de différentes formulations dans Bidleman et McConnell, 1995)

avec: $a'=0$ $b'=1.25 \cdot 10^{-6}$ $c'=1.64$ (Wanninkhof et al, 1991)
ou : $a'=4 \cdot 10^{-6}$ $b'=4 \cdot 10^{-7}$ $c'=2$ (Schwarzenbach et al, 1993)

Le paramètre Y_i pour corriger ces coefficients pour le contaminant étudié peut être soit la masse molaire soit le nombre de Schmidt (viscosité cinématique/diffusivité dans l'eau). L'exposant n_i est donné (entre -0.5 et -1) ; il est couramment pris égal à -0.5. Le nombre de Schmidt du contaminant doit être donné dans le fichier ; le modèle ne le calcule pas encore directement ; si ce nombre est pris nul, le calcul se fait automatiquement en fonction du rapport des masses molaires. Le nombre de Schmidt et la masse molaire de CO2 sont égaux à :

$$\ln(Sc(CO_2)) = -0.052 T(^{\circ}K) + 21.71 \quad (\text{Jahne et al, 1987 in Zhang et al, 1999})$$

$$M(CO_2) = 44$$

D'autres formulations pourront être intégrées dans le modèle, si la littérature montre que telle ou telle formule est mieux adaptée pour tel ou tel type de contaminant. Le calcul des nombres de Schmidt pourra être également programmé (relation de Otmer-Thakar - Schwarzenbach et al, 1993).

Enfin, pour calculer le terme de transfert par volatilisation (équations v9 et v10), on a besoin encore de la concentration du contaminant dans l'air (C_a) et de la constante d'Henry. Celle-ci peut être donnée soit sous forme dimensionnelle H , soit sous sa forme adimensionnelle H' . Dans le premier cas, la valeur de H' est calculée en divisant H par la constante universelle de gaz R et la température T (en °K). La constante de Henry est ensuite corrigée de la température et de la salinité (équations v18 et v19)

$$H'_T(x) = H'_{20^\circ C}(x) \left[10^{-B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right)} \right] \quad \text{Staudinger et Roberts (2001)} \quad \text{Equation v18}$$

$H'_{20^\circ C}$: constante de Henry adimensionnelle [(mol/m³)/(mol/m³)] du contaminant c à 20°C
 B : pente (°K) exprimant la variation de H' en fonction de la température (Staudinger et Roberts 2001)

$H_{(s)} = H_{(s=0)} * 10^{\alpha s}$ (Schwarzenbach et al, 1993, Totten et al, 2001, Xie et al, 2005) Equation
v19
avec α = Cte de Setschenov ou salting out (souvent pris égal à 03 pour les PCB)

Annexe 2 : Application à la mortalité bactérienne

Les bactéries pathogènes sont également des « contaminants » et peuvent être simulées à travers le module MET&OR, puisque la réaction de mortalité est le plus souvent de type REAC1 ou GENERIC.

Ainsi, la mortalité bactérienne peut être reproduite par différentes relations :

➤ **avec une cinétique du premier ordre et constante**

Cette relation correspond à la notion de T90 (temps pour que 90% des bactéries disparaissent) et la cinétique μ du premier ordre est proportionnelle à l'inverse de T90.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu C \quad C_{(t)} = C_{(t=0)} e^{-\mu t}$$
$$C_{(t=T90)} = 0.1 C_{(t=0)} \quad \mu = \frac{2.3}{T90}$$

Cette réaction très simple est donc directement simulable par MET&OR via une réaction de type REAC1, un coefficient stœchiométrique égal à -1 , une cinétique égale à $2.3/T90$ sans fonction de dépendance avec la température.

➤ **avec une cinétique du premier ordre mais variable avec la température**

Si il existe une relation de dépendance entre la mortalité des bactéries et la température et que les paramètres de la fonction d'Arrhénius sont connus, on peut ajouter à cette réaction de type REAC1, la fonction d'Arrhénius qui convient.

➤ **avec une cinétique du premier ordre, mais variable aussi avec la lumière**

La mortalité des bactéries dépend de la lumière (Pommepuy, 1991) ; des relations ont été mises en évidence, du type :

$$\ln(\mu) = a \ln(I) + b \quad \mu = b I^a \text{ ou de manière équivalente } T_{90} = c I^{-d}$$

A chacune de ces relations correspond des valeurs de paramètres et des unités pour μ et T90 et pour l'intensité lumineuse (I).

D'autre part, l'intensité lumineuse varie en fonction du temps et du lieu (radiation solaire jour/nuit, saison, ciel couvert ou non, latitude..) et en fonction de la profondeur car la radiation s'atténue au fur et à mesure de la traversée des couches d'eau vers le fond. On a :

$$I_{(z)} = I_{(z=0)} e^{-\chi z} \text{ avec } \chi = \text{coef } d' \text{ extinction}$$

On peut donc écrire :

$$\mu_{(z=0)} = b I_{(z=0)}^a$$
$$\mu_{(z)} = b I_{(z)}^a = b \left(I_{(z=0)} e^{-\chi z} \right)^a = b I_{(z=0)}^a e^{-a\chi z} = \mu_{(z=0)} e^{-a\chi z}$$

La cinétique de mortalité en profondeur est donc égale à la cinétique de mortalité en surface (qui dépend de la radiation solaire), limitée par un terme défini comme une fonction limitante de type 3 (voir réaction de type GENERIC).

Ce type de réaction peut donc être simulée directement par MET&OR en spécifiant une réaction de type GENERIC, avec une cinétique variable, dont la valeur « max » est donnée par le paramètre *b*, plus une fonction limitante de type 3, dont le paramètre est donné par *a*.

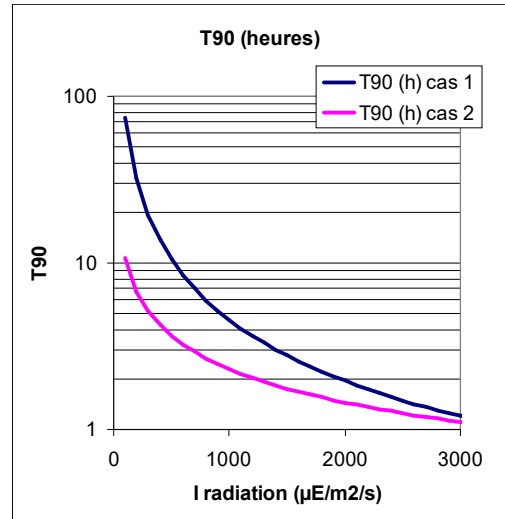
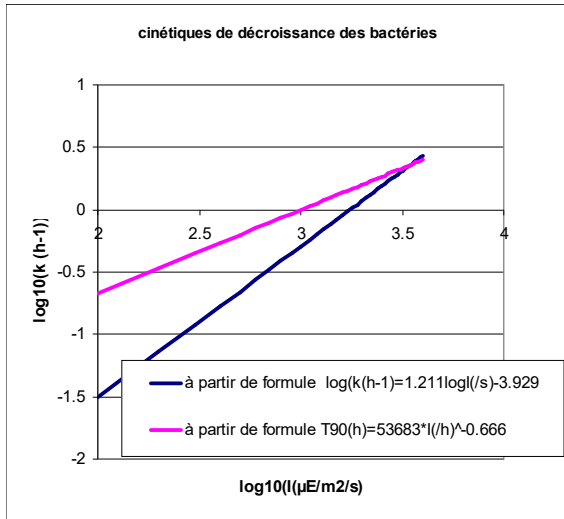
La fonction qui permet de calculer la cinétique en surface en fonction de la radiation lumineuse avec le paramètre (*b*) donné pour la cinétique de référence et le paramètre (*a*) de la fonction limitante est à programmer :

- Dans MARS, dans *userconta_cin_re2* (programme *userconta.F90*). Le facteur d'atténuation de la lumière (*alumplafond*) est calculé dans *radz_reduce* (programme *contaradsigz.F90*) en fonction du coefficient d'extinction lumineuse. Celui-ci est constant par défaut mais pourrait varier avec les matières en suspension.
- Dans CROCO, dans *meteor_cin_re2* (programme *meteor.F90*). Le facteur d'atténuation de la lumière (*Flim_rad*) est calculé dans l'interface **BIOLink** en fonction du coefficient d'extinction lumineuse, en activant la clé **BIOLink_PAR_eval**.

Un exemple de fichier de donnée correspondant à cette réaction est donné ci dessous. Les valeurs de *a* et *b* doivent provenir de relations issues de mesures. D'après la littérature, *b* est compris entre 3.10^{-6} et 3.10^{-8} s^{-1} . il doit être donné en jour^{-1} dans le fichier de donnée (donc entre 0.002 et 0.24 j^{-1}). Le paramètre *a* est compris entre 0.7 et 1.2 ; ceci pour des cinétiques en seconde^{-1} et des radiation exprimées en $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$.

```
mortalite bact dissous    !| name of the reaction
GENERIC                  !| reaction type
.true.                   !| integration of dc in advection equation (false : time splitting)
1                         !| number of variable affected by this reaction
0.1                      !| maxi cinetic at reference temperature (in day-1) (parameter a)
.false.                  !| .true if cinetic does not vary
.false.                  !| .true if stochio coef does not vary
0                         !| number of limiting functions
.true.                   !| temperature dependence
1                         !| type of arrhenius law (0 : teta : 1 : exponential)
1                         !| teta (=1 if law type 1)
20.                      !| reference temperature
15                       !| xeta if law type 0 (xeta=1 or 10) or sigma (if law type 1)
== reactivities variables below (3 lines per each)
Bactd                    !| name of first reactive variable
-1.                      !| stochio coeff. with sign of the reaction (+ if source, - if consumer)
1                         !| exposent of concentration
== limiting functions below (3 lines for types 1 and 2, 2 lines for type 3)
3                         !| type of limiting function
1.                        !| parameter a
=====
```

Deux exemples de variation de la cinétique et du T90 correspondant sont tracés sur les figures ci dessous pour des valeurs différentes de paramètres. Le premier cas est issu d'une formulation de la cinétique tirée des mesures du programme « Rejets urbains » en méditerranée pour les streptocoques fécaux (in Thouvenin , 1990), le second cas est tiré d'une formulation proposée par Pommeypuy, également à partir de données du programme rejets urbains, exprimée en terme de T90 (Pommeypuy, 1991)



Annexe 3 : Intégration de MET&OR dans MARS

L'organigramme général (**figure A3.1**) fait apparaître un certain nombre de sous-routines qui sont intégrées dans MARS sous forme de modules ou de programmes. Cet organigramme correspond à une version de MARS couplé au module sédimentaire SEDI qui a ensuite été adapté pour faciliter son portage vers d'autres modèles hydrodynamiques (MUSTANG). La démarche pour MET&OR reste cependant identique.

Un module **usersubstance.F90** a été créé pour regrouper les sous-routines à programmer par l'utilisateur selon les applications (définition des variables forçantes et intermédiaires). De la même façon un module **userconta.F90** a été créé, regroupant les sous-routines à programmer par l'utilisateur et spécifiques à la clé *key_contaminant*. (calcul de cinétiques ou de coefficients qui varieraient dans l'espace ou dans le temps)

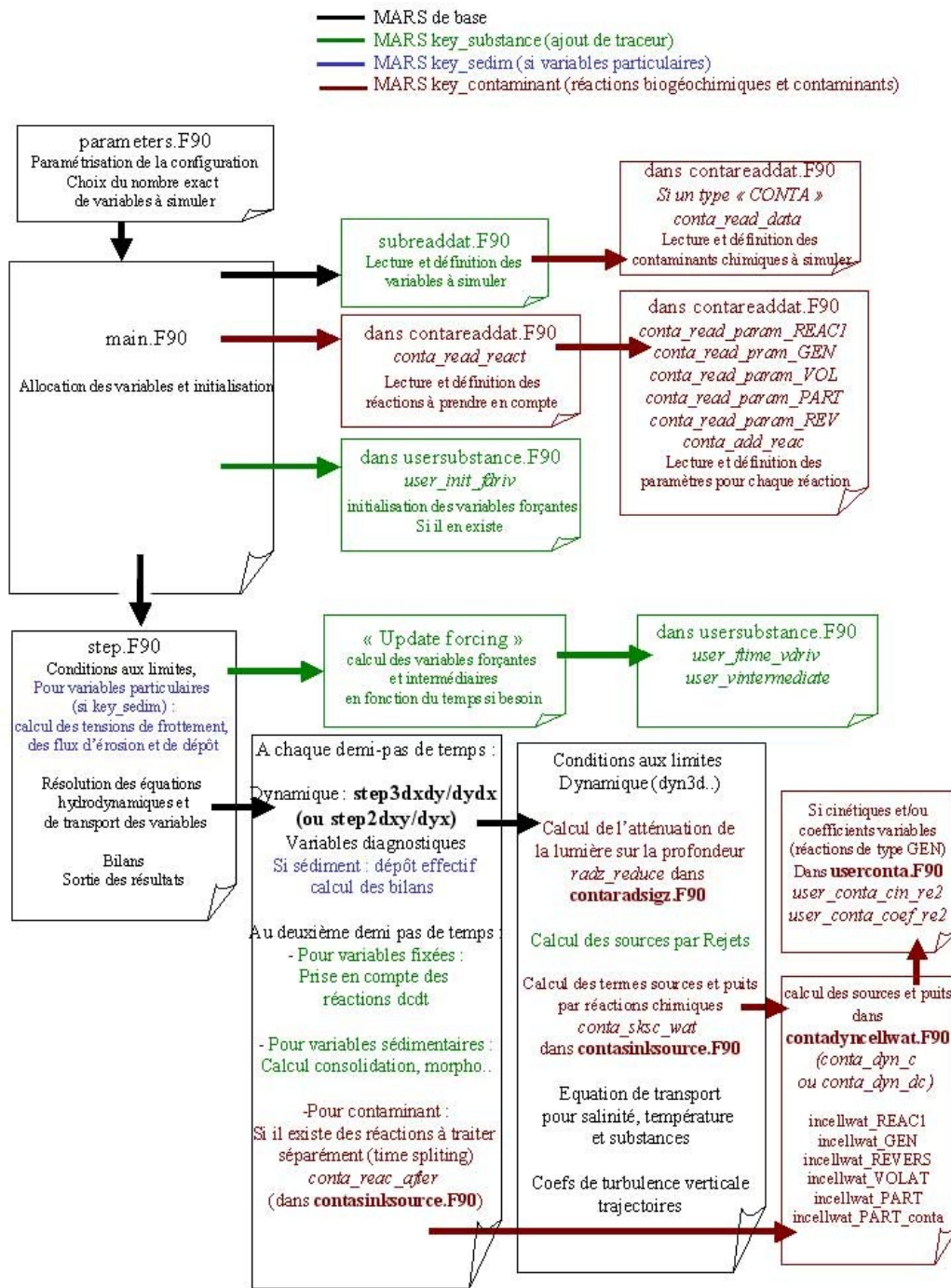


Figure A3.1 : Organigramme général des tâches liés à MET&OR dans MARS

Annexe 4 : Option dans MARS : bibliothèque de contaminant

Cette option n'est utilisable qu'avec MARS. Elle n'a pas été reprise dans le couplage avec CROCO.

Dans le cas d'un contaminant chimique, il est possible de lire ses caractéristiques directement dans un fichier (bibliothèque de contaminant). Dans ce fichier sont stockées les informations concernant ce contaminant, à savoir ses différentes espèces dissoutes et particulaires et les paramètres chimiques qui le caractérisent (constante de Henry, masse molaire, coefficients de partage, cinétiques de photolyse, hydrolyse etc..). MET&OR reconstruit à partir de ces données les différentes variables à simuler et les différentes réactions à prendre en compte.

Dans ce cas, le « TYPE » de la variable dans le fichier décrivant les substances à simuler ("variable.dat" dans MARS) est « CONTA ». Le nom de cette variable sera le nom du contaminant chimique. Il peut y avoir plusieurs contaminants. MET&OR va alors ouvrir un fichier de données dont le nom est inscrit dans la namelist « namconta » et il va lire les informations nécessaires à la définition des différentes variables et réactions.

Un contaminant est déterminé par les données suivantes :

- son nom, l'unité de masse dans laquelle il est calculé
- sa masse molaire (g)
- s'il est métallique ou organique
- s'il est organique, son coefficient de partage octanol-eau Kow
- le nombre de Schmidt dans l'eau et le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau (le nombre de Schmidt est actuellement donné constant ; il sera plus tard calculé dans MET&OR en fonction de la viscosité de l'eau, de sa densité et du coefficient de diffusion moléculaire du composé)
- le coefficient de diffusivité dans l'air
- la constante de Henry dimensionnelle ou adimensionnelle selon les données disponibles ; la constante de Staudinger (facteur B de correction de la constante de Henry en fonction de la température (cf Eq v18 dans l'annexe 1) et la constante de salting out (relation de Setschenov) pour corriger la constante de Henry en fonction de la salinité : Eq v19 dans l'annexe 1)
- le nombre d'espèces dissoutes
- le nombre d'espèces particulaires « échangeables » traitées en partage à l'équilibre
- le nombre d'espèces particulaires « échangeables » subissant une réaction réversible cinétiquement limitée avec une espèce particulière à l'équilibre
- le nombre d'espèces particulaires « non échangeable »
- les caractéristiques du processus de partage (effet de la température, effet PCE, effet salting out)
- les informations sur les différentes espèces (noms, substrats, coefficients de partage, domaines non linéaires, cinétiques d'hydrolyse, de photolyse et de biodégradation)
- fractions initiales, fractions aux limites et fractions dans l'atmosphère et l'eau de pluie (par rapport à la concentration totale du contaminant) réservées aux fractions non échangeables et échangeables cinétiquement
- les données pour le processus de volatilisation (choix des formules pour les coefficients d'échange dans les phases liquides et gazeuses)

- données pour réactions supplémentaires de type "GENERIC" qui pourraient affecter certaines espèces du contaminant.

Chaque espèce dissoute et particulaire devient une variable advectée.

Les cinétiques d'hydrolyse, de photolyse et de biodégradation sont transformées en réaction de type 1 ("REAC_1" :premier ordre, cinétique constante). Les données concernant la volatilisation servent à la définition d'une réaction de type "VOLATIL". les différentes espèces particulaires à l'équilibre ou en cinétique sont affectées par des réactions de type « PARTAG_EQ » et "REVERS". Les réactions supplémentaires mentionnées à la fin du fichier servent à définir des réactions de type "GENERIC" s'il y a lieu entre certaines espèces.

Références

- Achman D.R., Hornbuckle K.C., Eisenreich S.J., 1993. Volatilization of Polychlorinated Biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 27, 75-87
- Alekseenko Elena, Thouvenin Benedicte, , Carlotti F., , Baklouti Melika (2018). Modeling of PCB trophic transfer in the Gulf of Lions; 3D coupled model application . *Marine Pollution Bulletin* , 128, 140-155 . Publisher's official version : , Open Access version :
- Asher WE, Wanninkhof R., 1995. The effects of breaking waves on the analysis of dual-tracer gas exchange measurements. In : Jahne, B., Monahan, E.C. (EDS), *Air-water Gas transfer*. AEON Verlag, Germany, pp 517-528
- Asher WE, Karle L.M., Higgins BJ., Farley PJ., Monahan EC., Leifer IS., 1996. The influence of bubble plumes on air-seawater gas transfer velocities. *Journal of Geophysical Research* 101 (C5), 12027-12041
- Bamford H.A., Offenberg J.H., Larsen R.K, Ko F-G., Baker J.E., 1999. Diffusive Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons across the air-Water Interface of the Patapsco River, an Urbanized Subestuary of the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 33, 2138-2144
- Bamford H.A., Poster D.L., Huie R.E., Baker J.E., 2002. Using Extrathermodynamic Relationships To Model the Temperature Dependence of Henry's Law Constants of 209 PCB Congeners. *Environmental Science and Technology*, 36, 4395-4402
- Bidleman T.F., McConnell L.L., 1995. A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants. *The Science of Total Environment*. 159, 101-117
- Bopp R.F., 1983. Revised parameters for modelling the transport of PCB components across an air water interface. *Journal of Geophysical Research* 88: 2521-2529
- Brunner S., Hornung E., Santi H., Wolff E., Piringer O.G., 1990. Henry's Law Constants for Polychlorinated Biphenyls : Experimental Determination and Structure-Property Relationships. . *Environmental Science and Technology*, 24, 1751-1754
- Cetin B., Odabasi M., 2005. Measurement of Henry's law constant of seven polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners as a function of temperature., *Atmospheric Environment* 39, 5273-5280
- Chao H.P., Lee J.F., Lee C.K., Huang H.C., 2005. A, alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence. *Chemosphere*, 59, 711-720
- Churchill M.A., Elmore H.L., Buckingham R.A., 1962. The prediction of stream reaeration rates. *Journal of the Sanitary Engineering Division ASCE* 88, 1-46
- Danckwerts P.V., 1951. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 43, 1460-1467
- Deacon E.L., 1977. Gas transfer to and across an air/water interface. *Tellus*, 29, 363-374

- De Maagd P.G.-J., Ten Hulscher D., Van den Heuvel H., Opperhuizen A., Sijm D., 1998. Physicochemical properties of Polycyclic aromatic hydrocarbons : aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 251-257
- Eisenreich S.J., Looney B.B., Thornton J.D., 1981. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environmental Science and Technology* 15, 30-38
- Elmore H.L., West W.F., 1961. Effect of water temperature on stream reaeration. *Journal of the Sanitary Engineering Division ASCE* 91, 59-71
- Even S., Thouvenin B., Poulin M., 1997. Modélisation de l'oxygène dissous dans l'estuaire de la Seine à l'aide du modèle couplé SiAM1D/RIVE.. In : Rapport d'activité 1996 du programme Seine Aval 1. Avril 1997. Thème Fonctionnement Microbiologique et Contrôle de l'oxygénation.
- Even S., Thouvenin Benedicte, Bacq N., Billen G., Garnier Julien, Guezennec L., Blanc S., Ficht Andre, (2007). An integrated modelling approach to forecast the impact of human pressure in the Seine estuary . *Hydrobiologia* , 588(1), 13-29 .
- Garcia Armisen T., Thouvenin Benedicte, Servais P (2006). Modelling faecal coliforms dynamics in the Seine estuary, France . *Water science and technology* , 54(3), 177-184 .
- Gonzalez J.L., Dange C. et B. Thouvenin (2001a) Spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien: Intérêt de la modélisation et application au cadmium. *Hydroécologie Appliquée*. 13, vol. 1, 37-55. Publisher's official version : , Open Access version :
- Gonzalez J.L., Thouvenin B., Dange C., Fiandrino A., and J.F. Chiffolleau (2001b) Modeling of Cd speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, 24, 6B, 1041-1055.
- Gonzalez J.-L., Thouvenin B., Dange C., Chiffolleau J.-F. and Boutier B. (2006). The Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: the Cadmium Example. In *The Handbook of Environmental Chemistry* , 5H, 265-301 . Publisher's official version: , Open Access version:
- Gonzalez J.L. (2017). Contribution à l'étude de la dynamique des contaminants chimiques et à la surveillance du milieu marin: apports de la modélisation et des techniques d'échantillonnage passif . HDR.
- Goss K.U., Wania F., McLachlan M.S., Mackay D., Schwarzenbach R.P., 2004. Comment on « reevaluation of Air-Water Exchange Fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 38, 1626-1628
- Higbie R., 1935, The rate of adsorption of a purge gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Ins. Chem. Eng.*, 35,913-938
- Hornbuckle K.C., Sweet C.W., Pearson R.F., Swackhamer D.L., Eisenreich S.J., 1995. Assessing Annual Water-Air Fluxes of Polychlorinated Biphenyls in Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 29, 869-877
- Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18: 955-972
- Ince N., Inel Y., 1989. Volatilization of organic chemicals from water. *Water, Air and Soil Pollution*, 47, 71-79

- Kühne R., Ebert R-U., Schüürmann G., 2005. Prediction of the Temperature dependency of Henry's law constant from Chemical Structure. . Environmental Science and Technology, 39, 6705-6711
- Lajaunie-Salla Katixa, Wild-Allen Karen, Sottolichio Aldo, Thouvenin Benedicte, Litrico Xavier, Abril Gwenael (2017). Impact of urban effluents on summer hypoxia in the highly turbid Gironde Estuary, applying a 3D model coupling hydrodynamics, sediment transport and biogeochemical processes . *Journal Of Marine Systems* , 174, 89-105 . Publisher's official version : , Open Access version :
- Lee C.K., Chao H.P., Lee J.F., 2004a. Effects of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions. *Water research*, 38, 365-374
- Lee J.F., Chao H.P., Chiuo C.T., Manes M., 2004b. Turbulence Effects on Volatilization rates of Liquis and Solutes. *Environmental Science Technology*, 38, 4327-4333
- Li N., Wania F., Lei Y.D., Daly G.L., 2003. A Comprehensive and Critical Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Selected Polychlorinated Biphenyls. *J/ Phys. Chem. Ref. Data.*, 32, 1545-1590
- Liss P.S., 1973. Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep-sea research*, 20, 221-238
- Liss P.S., Slater P.G., 1974. Flux of gases across the air-water interface. *Nature* 274,181-184
- Mackay D., Leinonen P.J., 1975. Rate of evaporation of low-solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere. *Environmental Science Technology*, 9, 1178-1180
- Mackay D., Shiu W.Y., Sutherland R..P., 1979, Determination of Air-Water Henry's law Constants for hydrophobic Poluutants. *Environmental Science Technology*, 13, 333-337
- Mackay D., Yeun A.T.K., 1983. Mass transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes from water. *Environmental Science and Technology*, 17, 211-217
- Mackay D., Siu Wang-Ying, Ma Kuo-Ching (2000). Physical-Chemical Properties and environmental fate. HANDBOOK – CRCnetBase 2000. Ed : Chaplan & Hall /CRnetBase
- Nelson E.D., Mcconnell L.L, Baker J.E., 1998. Diffusive Exchange of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls across the Air-Water Interface of the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol*, 32, 912-919
- O'Connor D.J., Dobbins W.E., 1958. Mechanism of reaeration in natural streams. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*. 123, 641-684
- Pommepuy M, Guillou J-F, Martin Y, Dupray E, Derrien A, L'yavanc J, Cormier M. 1991. Le devenir des bacteries en zone littorale. *IFREMER Actes colloques*,1991;11:89–100.
- Reza J., Trejo A., 2004. Temperature dependence of the infinite dilution activity coefficient and Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere*, 56, 537-547
- Sander R.(1999) Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>

Sargian P., Gonzalez J-L., Thouvenin B., Mounier S. Modèle MORGAN (2009) Modélisation du comportement des contaminants organiques dans la colonne d'eau: Application en zone littorale méditerranéenne. Rapport de fin de contrat Université du Sud Toulon Var, contrat n°2008-3-30882507, 52p

Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM., 1993, réédition 2003. Environmental organic chemistry. New York : John Wiley & Sons Inc.

Smith J.H., Bomberger D.C., Haynes D.L., 1980. Prediction of the Volatilization Rates of High-Volatility Chemicals from Natural Water Bodies. Environmental Science and Technology, 14, 1332-1337

Staudinger J., Roberts P.V., 1996. A critical review of Henry's constant for environmental applications. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 26, 205-297.

Staudinger J., Roberts P.V., 2001. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. Chemosphere 44, 561-576

Thibodeaux L.J., 1979. Chemodynamics. Wiley-Interscience, New York, pp 458-463

Thouvenin B., 1990. Transport et mélange d'un rejet urbain dans le milieu marin. Mer méditerranée. Rapport Ifremer DRO/EM/90-01.139pp

Thouvenin Benedicte, , (1997). Modelling of pollutant behaviour in estuaries: Application to cadmium in the Loire estuary. *Marine Chemistry* , 58(1-2), 147-161 .

Thouvenin Benedicte, , , (2007). Modelling Pb and Cd dynamics in the Seine estuary . *Hydrobiologia* , 588(1), 109-124 . Publisher's official version : , Open Access version :

Thouvenin Benedicte, Gonzalez (2021). Modélisation des contaminants chimiques dans une colonne d'eau. Modèle MOMO (MORGAN+MOCO). ODE/DYNECO/DHYSED 2021.
<https://archimer.ifremer.fr/doc/00686/79771/>

Thouvenin B., (2021a). Module MUSTANG. Documentation sur sa structure et son couplage avec un modèle hydrodynamique . ODE/DYNECO/DHYSED 2021 .

Thouvenin B., (2021b). Interface BIOLink entre le modèle hydrodynamique CROCO et un module pour les contaminants MET&OR. ODE/DYNECO/DHYSED 2021

Totten L.A., Brunciak P.A., Gigliotti C.L., Dachs J., Glenn T.R., Nelson E.D., Eisenreich S.J., 2001. Dynamic Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls in the New York - New Jersey Harbor Estuary. Environmental Science and Technology, 35, 3834-3840

Totten L.A., Gigliotti C.L., Offenber J.H., Baker J.E., Eisenreich S.J., 2003. Reevaluation of Air-Water Exchange fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan. Environmental Science and Technology, 37, 1739-1743

Tronczynski J., Munsch C., Moisan K., Vincent F., Thouvenin B., Ficht A., 1999. Les contaminants organiques qui laissent des traces : source, transport et devenir. Fascicule numéro 12 du programme scientifique Seine Aval. Edition Ifremer.

Turner A. (1996). Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. Mar. Chem. 54 n°1-2, 27-39

- Vanderborcht J.P., Wollast R., Loijens M., Regnier P., 2002. Application of a transport-reaction model to the estimation of biogas fluxes in the Scheldt estuary. *Biogeochemistry* 59, 207-237
- Villars M.T., Delvigne G.A.L., 2000. Estuarine processes. Litterature review. Final draft prepared for CEFIC. WL| Delft hydraulics Z2725.10, 100pp.
- Wanninkhof R., Ledwell J.R., Crusius J., 1991. Gas transfer velocities on lakes measured with SF₆. In : S.C. Wilhelm and J.S. Gulliver (Eds). *Air-Water Mass Transfer*. American Society of Civil Engineers, New York, pp 441-458
- Wanninkhof R., 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97, 7373-7382
- Weber Jr. W.J., McGinley P.M., Katz L.E., 1992.. . A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments : 1. Conceptual basis and equilibrium assesslents. *Environ. Sci. Techno.* 26, 1955-1962
- Wen C-G., Kao J-F., Wang L.K., Liaw C-C, 1984. Effect of salinity on reaeration coefficient of receiving waters. *Wat. Sci. Tech.*, 16, 139-154
- Wilcock R.J., 1982. Simple predictive equations for calculating stream reaeration rate coefficients. *New Zealand Journal of Science*, 25, 53-56
- Wilson G.T., Macloed N., 1974. A critical appraisal of empirical equations and models for the predicion of the coefficient of reaeration of desoxygenated water. *Water research* 8, 341-366
- Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., Caba A., Ruck W., 2005. Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phtalates in the North sea (German Bight). *Atmospheric Environment* 39, 3209-3219
- Xing B, Pignatello J.J, 1997. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31,792-799
- Zhang H., Eisenreich S.J., Franz T.R., Baker J.E., Offenbergl J.H., 1999. Evidence for Increased Gaseous PCB Fluxes to Lake Michigan from Chicago. *Environ. Sci. Technol*, 33, 2129-2137